

**Instituto Politécnico de Portalegre**  
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão**

# **TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA CORTICEIRA**

Dissertação para obtenção do grau de mestre em  
Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

**ROBERTA MOTA PANIZIO**

Orientador: Prof. Doutor Paulo Brito

Co-orientador: Mestre Gonçalo Lourinho

“Development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”

Brundtland Report, WCED, 1987.

## **AGRECIAMENTOS**

A autora gostaria de agradecer ao projeto POCTEP 0049\_INNOACE\_4\_E pela disponibilização dos resíduos para a realização dos ensaios. Agradecer também a orientação do Professor Doutor Paulo Brito e do Mestre Gonçalo Lourinho pelas sugestões e correções no decorrer da realização dos trabalhos.

Durante a elaboração da presente tese, gostaria de expressar o meu reconhecimento e agradecimento às seguintes pessoas e instituições.

- Ao Prof. Doutor Paulo Brito e ao Mestre Gonçalo Lourinho, pela confiança, orientação e correções transmitidas;
- Aos meus pais Roberto Panizio e Isabel Panizio, aos meus amigos Luís Calado, Susana Carvalho e Bruno Oliveira pelo apoio, paciência e incentivo permitindo que eu nunca desistisse nos piores momentos;
- Ao prof. Doutor Manuel Hermoso e ao colega designer Rafael Marquês pelo apoio no projeto civil e desenho dos ensaios realizados nesta tese;
- Aos demais amigos que me ajudaram indiretamente me ajudando a espairecer.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	10
<b>CAPÍTULO 1 -</b> .....	12
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1. COMPOSIÇÃO DA CORTIÇA.....	14
1.2. PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DA CORTIÇA .....	15
1.3. EFLUENTES PRODUZIDOS PELA INDÚSTRIA CORTICEIRA.....	16
<b>CAPÍTULO II</b> .....	18
<b>2. DIGESTÃO ANAERÓBIA</b> .....	19
2.1. PROCESSO BIOQUÍMICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	19
2.2. CONDIÇÕES AMBIENTAIS E DO MEIO .....	21
2.2.1. Temperatura .....	21
2.2.2. Razão carbono azoto e demais nutrientes .....	22
2.2.3. Potencial hidrogeniônico (pH).....	23
2.2.4. Capacidade tampão .....	23
2.2.5. Potencial redox .....	23
2.2.6. Teor de sólidos.....	24
2.2.7. Agitação .....	24
2.2.8. Ácidos gordos voláteis.....	24
2.2.9. Amónia.....	25
2.3. PRODUÇÃO DE BIOGÁS .....	26
2.4. TIPOS DE REATORES .....	27
2.5. TESTE DE POTENCIAL DE BIOMETANO .....	29
2.6. TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DA CORTIÇA	31
<b>CAPÍTULO III</b> .....	37
<b>3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS: EFLUENTE DA INDÚSTRIA DA CORTIÇA, RESÍDUOS ALIMENTARES E ESTERCO ANIMAL</b> .....	38
3.1. SUBSTRATO, INÓCULO E CO-SUBSTRATOS .....	38
3.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.2.1. Caracterização química.....	40
3.2.2. Caracterização termogravimétrica .....	41
3.2.3. Análise de FTIR.....	41
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41

3.3.1.	Caracterização química dos substratos .....	41
3.3.2.	Análise termogravimétrica e espectroscópica.....	43
<b>CAPÍTULO IV.....</b>		<b>47</b>
<b>4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO POTENCIAL DE BIOMETANO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA CORTICEIRA PARA DIFERENTES RELAÇÕES INÓCULO/SUBSTRATO (I/S) .....</b>		<b>48</b>
4.1.	INTRODUÇÃO.....	48
4.2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	48
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.3.1.	Produção de biogás e biometano.....	50
4.3.2.	Análise termogravimétrica.....	51
4.3.3.	Análise FTIR.....	53
4.4.	CONCLUSÃO.....	54
<b>CAPÍTULO V .....</b>		<b>56</b>
<b>5. CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DA CORTIÇA COM RESÍDUOS ALIMENTARES E ESTERCO BOVINO: INFLUÊNCIA DOS RÁCIOS DE MISTURA.....</b>		<b>57</b>
5.1.	INTRODUÇÃO.....	57
5.2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	58
5.2.1.	Descrição do teste .....	58
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
5.3.1.	Produção de biogás e biometano.....	60
5.3.1.1.	<i>Resíduos alimentares.....</i>	<i>60</i>
5.3.1.2.	<i>Esterco bovino.....</i>	<i>62</i>
5.3.2.	Análise termogravimétrica.....	63
5.3.3.	Análise FTIR.....	65
5.4.	CONCLUSÃO.....	66
<b>CAPÍTULO VI.....</b>		<b>68</b>
<b>6. AVALIAÇÃO ECONÓMICA .....</b>		<b>69</b>
6.1.	INTRODUÇÃO.....	69
6.1.1.	Sistema de aquecimento.....	70
6.1.2.	Utilização do digerido como biofertilizante .....	70
6.1.3.	Limpeza do biogás para uso em rede de gás natural.....	70
6.1.4.	Purificação do biogás.....	71
6.2.	UNIDADE DE DIGESTÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOMETANO.....	71

6.2.1.	Viabilidade econômica .....	76
6.2.1.1.	<i>Investimento inicial</i> .....	76
6.2.1.2.	<i>Custos de operação</i> .....	77
6.2.1.3.	<i>Receitas</i> .....	77
6.2.1.4.	<i>Balanço económico</i> .....	77
6.2.2.	Conclusão.....	80
6.3.	UNIDADE DE CODIGESTÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOMETANO ....	80
6.3.1.	Viabilidade econômica .....	83
6.3.1.1.	<i>Investimento inicial</i> .....	83
6.3.1.2.	<i>Custos de operação</i> .....	84
6.3.1.3.	<i>Receitas</i> .....	84
6.3.1.4.	<i>Balanço económico</i> .....	85
6.3.1.5.	<i>Conclusão</i> .....	87
<b>CAPÍTULO VII</b> .....		88
<b>7. CONCLUSÃO GERAL E TRABALHOS FUTUROS</b> .....		89
<b>REFERÊNCIAS</b> .....		91

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Processo de digestão anaeróbia. ....	21
<b>Figura 2:</b> Esquema do reator tipo UASB. ....	27
<b>Figura 3:</b> Reator Waasa. ....	28
<b>Figura 4:</b> Reator Valorga. ....	28
<b>Figura 5:</b> Reator Kompogas. ....	29
<b>Figura 6:</b> Efluente proveniente do processo de cozedura da cortiça (CBW). ....	38
<b>Figura 7:</b> Digerido da ETAR de Castelo Branco. ....	39
<b>Figura 8:</b> Resíduos alimentares. ....	39
<b>Figura 9:</b> Esterco bovinos. ....	39
<b>Figura 10:</b> Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos CBW, I, EC e RA. ....	44
<b>Figura 11:</b> Análise de espectroscopia do FTIR. ....	45
<b>Figura 12:</b> Fluxograma do processo experimental para a DA. ....	48
<b>Figura 13:</b> Fluxograma de funcionamento do processo BMP para a digestão do CBW. ....	49
<b>Figura 14:</b> Acumulado de biogás para os ensaios de digestão de CBW. ....	50
<b>Figura 15:</b> Produção acumulada de metano para os ensaios de digestão dos CBW's. ...	51
<b>Figura 16:</b> Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) do digerido do processo de digestão. ....	52
<b>Figura 17:</b> Análise de espectroscopia do FTIR do digerido do processo de digestão... 54	54
<b>Figura 18:</b> Fluxograma do processo de codigestão do CBW. ....	58
<b>Figura 19:</b> Fluxograma de funcionamento do processo BMP para a codigestão do CBW com os RA e EB. ....	59
<b>Figura 20:</b> Produção de biogás acumulado para o processo de codigestão com CBW e RA. ....	61
<b>Figura 21:</b> Produção acumulada de metano para o processo de codigestão com CBW e RA. ....	61

<b>Figura 22:</b> Produção acumulado de biogás para o processo de codigestão da CBW e EB. ....	62
<b>Figura 23:</b> Produção acumulado de metano para o processo de codigestão da CBW e EB. ....	63
<b>Figura 24:</b> Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) do digerido do processo de codigestão. ....	65
<b>Figura 25:</b> Análise de espectroscopia do FTIR do digerido do processo de codigestão. ....	66
<b>Figura 26:</b> Fluxograma do processo de digestão e balanço de massa. ....	73
<b>Figura 27:</b> Unidade de produção de biometano. ....	75
<b>Figura 28:</b> Fluxograma do processo de codigestão e balanço de massa .....	81



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Área de montados de sobro. ....	13
<b>Tabela 2:</b> Distribuição das espécies florestais em Portugal.....	14
<b>Tabela 3:</b> Área de montados em Portugal.....	14
<b>Tabela 4:</b> Média dos valores de análise para o efluente da cortiça e valores permitidos no Decreto Lei 236/90. ....	17
<b>Tabela 5:</b> Comparação de poder calorífico e emissão indireta de CO <sub>2</sub> . ....	26
<b>Tabela 6:</b> Caracterização do substrato, inóculo e co-substratos utilizados. ....	42
<b>Tabela 7:</b> Caracterização dos digeridos dos diferentes rácios de I/S.....	49
<b>Tabela 8:</b> Caracterização dos digeridos do processo de codigestão. ....	59
<b>Tabela 9:</b> Sólidos adicionados por m <sup>3</sup> de efluente.....	71
<b>Tabela 10:</b> Dimensionamento do projeto para unidade de digestão.....	74
<b>Tabela 11:</b> Custos iniciais para a instalação da unidade de produção de biometano. ...	76
<b>Tabela 12:</b> Custos anuais para operação da unidade. ....	78
<b>Tabela 13:</b> Avaliação financeira do projeto para a unidade de digestão de CBW para a de produção de biometano. ....	78
<b>Tabela 14:</b> Sólidos adicionados por m <sup>3</sup> de efluente para a codigestão. ....	80
<b>Tabela 15:</b> Dimensionamento do projeto para unidade de codigestão. ....	82
<b>Tabela 16:</b> Custos iniciais para a instalação da unidade de codigestão para a produção de biometano. ....	84
<b>Tabela 17:</b> Avaliação financeira do projeto para a unidade de codigestão de CBW e EB para a produção de biometano. ....	86

## RESUMO

Atualmente, os efluentes provenientes da indústria corticeira não possuem um uso final definido. Assim, novas soluções tecnológicas têm sido exploradas para o seu tratamento. No entanto, as técnicas mais experimentais são largamente baseadas em métodos físicos e químicos que não permitem qualquer tipo de recuperação energética e levam à geração de novos efluentes potencialmente mais poluentes. A aplicação de técnicas inovadoras (e.g. processos de oxidação avançada, ultra-filtração, separação por membrana) tem sido experimentada no tratamento de várias águas residuais com elevada persistência na eliminação de poluentes resistentes, incluindo os efluentes provenientes do processo de cozedura da cortiça. Dentre as várias tecnologias apresentadas, a digestão anaeróbia, apresenta o benefício de uma possível recuperação de energia contida no efluente.

Neste trabalho pretende-se estudar a aplicação de métodos biológicos, nomeadamente digestão anaeróbia, no tratamento de efluentes da indústria da cortiça. O principal objetivo consiste em apresentar uma solução eficiente para o tratamento destes efluentes e ao mesmo tempo realizar a sua valorização energética. Foram realizados ensaios de digestão do efluente de cozedura da cortiça e ensaios de codigestão utilizando resíduos alimentares e esterco bovino.

Os ensaios de determinação de potencial de biometano do processo de digestão anaeróbia foram realizados em diferentes relações de inóculo e efluente da cozedura da cortiça (CBW), I/S (1:1 e 2:1). Para o rácio de 1:1 a produção de biogás foi de  $99,94 \pm 0,18$  mL gSVadd<sup>-1</sup>, uma produção de metano de  $58,89 \pm 4,22$  mL gSVadd<sup>-1</sup> e uma redução de ST de 13,97%. Para o rácio de 2:1 a produção de biogás e metano foi superior, sendo de  $155,60 \pm 3,67$  mL gSVadd<sup>-1</sup> e  $99,18 \pm 2,03$  mL gSVadd<sup>-1</sup> respetivamente, apresentando uma redução de 6,81% de ST.

Os testes de codigestão de CBW e RA para o rácio 70:30 apresentaram uma produção de biogás de 101,04 mL gSVadd<sup>-1</sup> e uma produção de metano de 28,02 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Já para o rácio de 50:50 a produção de biogás foi de 32,98 mL gSVadd<sup>-1</sup> e a produção de metano foi de 2,71 mL gSVadd<sup>-1</sup>.

Os ensaios de codigestão de CBW com EB para o rácio de 70:30 apresentaram uma produção de 372,76 mL gSVadd<sup>-1</sup> para o biogás e 143,84 mL gSVadd<sup>-1</sup> para a produção de metano. Com relação ao rácio de 50:50 a produção de biogás foi de 533,99 mL gSVadd<sup>-1</sup> e a produção de metano de 205,15 mL gSVadd<sup>-1</sup>.

Do ponto de vista do tratamento do efluente e produção de biogás os ensaios de codigestão do CBW e EB apresentam os melhores resultados para ambos. Foi realizada uma avaliação económica para o ensaio de digestão de rácio 2:1 e para o ensaio de codigestão de CBW e EB de rácio 70:30. O investimento inicial estimado para a digestão de CBW foi de 2,09 milhões de euros, com uma taxa de rentabilidade de -2,56% que demonstra a inviabilidade de instalação do projeto. Para uma unidade de codigestão de CBW com EB o investimento inicial considera-se de 2,78 milhões de euros e para um

tempo de exploração de 10 anos, apresenta uma taxa de rentabilidade de 26,07% e um pay back de 6 anos.

## **CAPÍTULO 1 -**

## 1. INTRODUÇÃO

O sobreiro (*Quercus Suber L.*) é uma espécie florestal autóctone, protegida pela legislação portuguesa, que se distribui por toda a zona ocidental da região mediterrânica. Historicamente, esta espécie primitiva teve a maior importância na floresta portuguesa devido à sua ampla distribuição pelo cento e sul do país. Contudo, a expansão demográfica e o aproveitamento agrícola das terras mais férteis foram, ao longo dos anos, reduzindo a área por si ocupada. Em muitas regiões do país, o sobreiro foi sendo substituído por outras espécies, como o pinheiro e o eucalipto, essencialmente devido ao aumento da produção de madeira. Apenas no Alto Alentejo, assim como numa área significativa da Beira Baixa interior e da Serra Algarvia, se conservou grande parte da cobertura florestal primitiva de sobreiros [1] [2].

Com o início da utilização da cortiça no século XVIII, o sobreiro passou a ser economicamente interessante, nascendo assim a subericultura portuguesa. Formaram-se assim os sistemas agrosilvopastoris conhecidos como “montados”, sendo considerados um exemplo de gestão florestal sustentável. Durante o séc. XX existiu uma evolução na legislação de proteção para proteger as áreas suberícolas e o seu valor agregado concentrado na produção de cortiça.

A cortiça é o revestimento exterior do tronco e ramos do sobreiro. Esta espécie consegue viver em média 150 a 200 anos, apesar dos muitos descortiçamentos sofridos. Especificamente, realizam-se cerca de 15 descortiçamentos, ao longo da existência de cada árvore, intercalados por períodos de nove anos. No entanto, dependendo da região de cultura esse período pode variar [3]. A produtividade do sobreiro é bastante variável, de acordo com a densidade do povoamento e a dimensão das árvores. Em média, cada prancha de cortiça por unidade de área descortificada pode atingir os 8,6 kg/m<sup>2</sup>. A produtividade também é variável de acordo com a densidade do povoamento e a dimensão das árvores [1].

O montado de sobreiro é de extrema importância para a economia e ecologia de vários países do Mediterrâneo, ocupando uma área mundial de mais de 2 milhões de hectares. Portugal concentra a maior percentagem mundial, tendo 34% da área, seguido pela Espanha e Marrocos. Na Tabela 1 apresenta-se a distribuição de montados pelos vários países da bacia do Mediterrâneo [4]. O sobreiro, com os seus quase 737 mil hectares de montado de sobreiro, é a segunda maior espécie vegetal no país, o que desde logo indica o seu valor histórico e potencial económico. Na Tabela 2 estão representadas as principais espécies de vegetação florestal em Portugal.

**Tabela 1:** Área de montados de sobreiro.  
Adaptado de APACOR [4]

País	Área (ha)	Percentagem (%)
Portugal	736.775	34
Espanha	574.248	27
Marrocos	383.120	18
Argélia	230.000	11
Tunísia	85.771	4

França	65.228	3
Itália	64.800	3
Total	2.139.942	100

**Tabela 2:** Distribuição das espécies florestais em Portugal.  
Adaptado de ICNF [5].

Espécie/Ano	1995/8 (HA)	2010 (HA)	2010 (%)
Eucalipto	717.246	811.943	26
Sobreiro	746.828	736.775	23
Pinheiro Bravo	977.883	714.445	23
Azinheira	366.687	331.179	11
Pinheiro Manso	120.129	175.742	6
Carvalho	91.897	67.116	2
Castanheiro	32.633	41.410	1
Outras folhosas	155.187	177.767	6
Outras resinosas	61.340	73.217	2

Portugal possui 50% da produção mundial de cortiça [6]. O montado português concentra-se principalmente no Alentejo (84%), com a restante área distribuída pelas restantes regiões, nomeadamente 6% na região Centro, 5% no Algarve, 3% em Lisboa e Vale do Tejo e 2% na região Norte, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3:** Área de montados em Portugal.  
Adaptado de ICNF [5].

Área de montado	Distribuição (%)
Alentejo	84
Centro	6
Algarve	5
Lisboa e Vale do Tejo	3
Norte	2

Em termos de indústria transformadora, a posição de Portugal é ainda mais relevante, já que 60% da matéria-prima recolhida é processada pelas indústrias nacionais, as quais exportam 90% da cortiça transformada. Apesar do desenvolvimento de outros produtos, sobretudo para isolamento, revestimento e artigos de decoração, tradicionalmente a melhor cortiça é destinada para a produção de rolhas de vinhos e espumantes. Estima-se que 40% da matéria-prima tenha esta utilização, isto é, o equivalente a dois terços das vendas de pranchas de cortiça, seguem para a fabricação das mais diversas rolhas [7]. A indústria da cortiça constitui, assim, um dos subsectores económicos mais tradicionais nos países da bacia do Mediterrâneo [8] [9].

### 1.1. COMPOSIÇÃO DA CORTIÇA

A cortiça possui uma estrutura microscópica constituída por células com características de estrutura alveolar. Em cada centímetro cúbico de cortiça pode

encontrar-se cerca de 40 milhões de células dispostas perpendicularmente ao tronco do sobreiro. A casca do sobreiro apresenta uma estrutura celular homogênea, com finas paredes celulares que estão organizadas de forma regular, sem a existência de espaço intercelular. Devido à sua estrutura, a cortiça apresenta ainda baixa densidade e comportamento viscoelástico. Outras características típicas da cortiça estão relacionadas com a baixa condutividade térmica e boa absorção sonora [10].

Quimicamente, a cortiça é composta principalmente por suberina (entre 40 e 50%), lenhina (entre 20 e 30%), polissacarídeos (entre 10 e 20%) e extrativos (ceroides e taninos estão entre os 10 e 15%). No entanto, a sua composição depende de muitas variáveis, tais como as condições climáticas, as condições do solo, a origem, as dimensões e idade das árvores [11] [9].

A suberina é o principal componente das células de cortiça, sendo a principal responsável pela acidez após o processo de degradação química, assim como algumas propriedades do material, tais como a impermeabilidade. A suberina é um polímero natural alifático, do tipo poliéster constituído por ácidos gordos de cadeia longa. Como componente estrutural da parede celular da cortiça, a remoção de suberina prejudica a integridade da parede e a forma celular da matéria-prima pelo que a sua manutenção é desejável aquando do processamento da cortiça [12].

A lignina é um polímero aromático e o segundo mais importante da componente estrutural das células da cortiça. Pesquisas relacionadas com a estrutura química da lignina presente nas células são escassas, tendo a primeira caracterização ocorrido recentemente [12]. Muitos dos aspetos encontrados sobre a lignina estão relacionados com estudos realizados em madeira, onde a lignina corresponde a cerca de 20 a 35% do material que compõe as suas paredes celulares. A lenhina é considerada o material estrutural mais complexo [12].

Os polissacarídeos estruturais normalmente encontrados nas paredes celulares das plantas são a celulose e hemicelulose. Nas madeiras representam os maiores componentes estruturais da parede celular, cerca de 80%, sendo estes muito superiores aos polissacarídeos totais encontrados na cortiça. A celulose por ser insolúvel em água, as reações que acontecem estão propensas as condições nas regiões amorfas da celulose. Nas células da cortiça a celulose encontra-se na parede primária e terciária. A hemicelulose é composta por polissacarídeos de composições químicas e estrutura moleculares diferentes, que são classificados de acordo com os principais tipos de açúcares presentes [12].

Os extrativos presentes na cortiça são componentes orgânicos não-estruturais da parede celular. Incluem famílias de compostos como os n-alcanos, n-alcanóis, ceras, ácidos gordos, triterpenos, glicéridos, esteróis, fenóis e polifenóis. Os compostos fenólicos representam cerca de 90% [13]. Entre os ácidos presentes o ácido elágico foi identificado como o principal composto fenólico [9].

## 1.2. PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DA CORTIÇA

A indústria da cortiça em Portugal divide-se em várias atividades dedicadas ao seu processo de transformação. Entre os diversos subsectores está a preparação, transformação, granulação e aglomeração [14].

Imediatamente após a sua extração do sobreiro, além de possuir contaminantes como fungos e insetos, a cortiça não possui a elasticidade necessária para passar pelo processo de transformação. Assim, depois do descortiçamento é crucial que a cortiça repouse ao ar livre para obter uma maior maturação e estabilidade. O material necessita de sofrer tratamentos que lhe permitam aumentar a elasticidade, reduzir a porosidade e eliminar os microrganismos e possíveis contaminantes. O processo de transformação da cortiça inicia-se com o empilhamento das pranchas durante vários meses, com a intensão de reduzir o teor de água e oxidar os polifenóis, aumentando assim a estabilidade da sua estrutura [7] [1].

Após o período de estabilização das pranchas, a cortiça é submetida a um processo de cozedura em água. Este processo altera algumas propriedades físico-químicas do material, resultando num aumento do seu volume, espessura radial, flexibilidade e maciez. Por outro lado verifica-se uma redução da porosidade e solubilidade de compostos, proporcionando-se ainda a destruição de agentes patogénicos presentes na cortiça [15] [16].

### 1.3. EFLUENTES PRODUZIDOS PELA INDÚSTRIA CORTICEIRA

Durante o processo de transformação da cortiça, estima-se que sejam consumidos 400 litros de água por tonelada de cortiça processada na etapa de purificação da matéria-prima. Nesta etapa do processo, designada por cozedura, as placas são mergulhadas em água quente (temperatura entre os 95 e 105°C) durante uma hora. Este tratamento tem como principais objetivos a melhora nas propriedades mecânicas da casca do sobreiro (elasticidade, textura, consistência) e a remoção de substâncias indesejáveis que são solúveis em água, como compostos fenólicos e taninos. Esta remoção é importante uma vez que estes compostos são susceptíveis de migrar das rolhas de cortiça para o vinho, promovendo a degradação. De modo a garantir a qualidade das rolhas, bem como a economia de energia e água, as indústrias corticeiras limitaram o número de ciclos de reutilização de água quente para cerca de 20 ciclos. Como resultado, as substâncias orgânicas acumulam-se nestas águas de processo, tendo-se assim um efluente caracterizado por alta carga orgânica [17] [18].

Os compostos acumulados durante o processo de cozedura incluem ácidos fenólicos, nomeadamente ácido gálico, vanílico, sirínico, ferúlico e elágico, além de taninos, 4,6-tricloroanisol (TCA) e pentaclorofenol. Os ácidos carboxílicos ou polifenóis contribuem para a acidificação do meio, o que caracteriza o efluente com um pH entre os 4 e 5. Este valor é inferior ao permitido para a descarga (pH entre 6,0 e 9,0), segundo o Decreto-Lei 236/98 [19] [20]. Os valores permitidos de contaminantes para o lançamento pela legislação e os valores médios para o efluente da cortiça estão descritos na Tabela 4.



**Tabela 4:** Média dos valores de análise para o efluente da cortiça e valores permitidos no Decreto Lei 236/90.

Adaptado de Guedes [15].

Parâmetro	Unidade	Efluente da cortiça	Decreto Lei 236/98
pH	-	4,62	6,0 – 9,0
Temperatura	°C	98	Aumento de 3°C
CQO	mg/L O <sub>2</sub>	5.093	150
SST	mg/L	1.775	60
Cobre total	mg/L Cu	0,6	1,0
Ferro total	mg/L Fe	6,4	2,0
Fenóis	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,6	0,5
Sulfatos	mg/L SO <sub>4</sub>	151	2,000
Nitratos	mg/L NO <sub>3</sub>	13,4	50
Polifenóis	mg/L	857	Não estipulado

O impacto ambiental desta atividade é agravado pelo facto do tratamento deste efluente ser difícil de conseguir através de processos convencionais de depuração, nomeadamente os baseados no tratamento biológico, devido à alta concentração de carga orgânica com carácter recalcitrante normalmente presente [21]. Este problema é potencialmente ainda mais grave pelo facto de continuarem a existir muitas unidades industriais de pequena dimensão com caudais de águas residuais baixos e descontínuos que são encaminhados para os meios recetores sem qualquer tratamento prévio [22]. Neste sentido, estes efluentes da indústria da cortiça podem constituir um problema ambiental sério, nomeadamente na contaminação de solos e águas subterrâneas.

## **CAPÍTULO II**

## 2. DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico que converte matéria orgânica em biogás através da ação de microrganismos. Entre os processos químicos e bioquímicos estudados atualmente, a DA é considerada uma das tecnologias mais promissoras e vem evoluindo consideravelmente nos últimos anos, relativamente à otimização dos reatores, agitação e temperatura para o melhor desenvolvimento das bactérias de diferentes efluentes [23]. O processo de degradação anaeróbia é complexo e dependente do resíduo a ser degradado, devido à cinética de degradação dos diferentes substratos e à formação de compostos intermediários [24].

O processo de DA pode ser feito com resíduos sólidos (concentração de sólidos totais (ST) superior a 15%) e resíduos líquidos (concentração de ST entre 0,5 e 15%). Para o tratamento de efluentes com alta carga de ST, muitas vezes é necessário um pré-tratamento para permitir o posterior tratamento destes efluentes de forma mais eficiente. Com o aumento dos sólidos observa-se uma redução na eficiência da DA devido à baixa biodegradabilidade da matéria orgânica sólida, sendo necessários maiores tempos de retenção. Pode ainda ocorrer um aumento na concentração de ácidos orgânicos, promovendo a inibição do processo [25] [26].

A aplicação de DA em efluentes industriais com baixa concentração de matéria orgânica e rica em compostos recalcitrantes, como as dioxinas e associação de bactérias que podem causar inibição no processo, está em fase de desenvolvimento de pesquisas. O processo de aprimoramento para degradar determinados compostos tóxicos é um dos principais desafios para a investigação. A introdução de culturas capazes de degradar estes efluentes pode ser uma opção eficiente para a degradação de efluentes de difícil degradação [27].

Para o tratamento de resíduos com baixa concentração de ST, este processo vem sendo desenvolvido desde os anos de 1960 para o tratamento de resíduos indústrias como forma alternativa e aproveitamento energético para a geração de energia elétrica e produção de calor. Sendo este processo utilizado para o tratamento de outros tipos de resíduos como os efluentes com alta carga orgânica das indústrias. A DA é recente e apresenta um forte potencial para desenvolvimento ao nível de investigação para otimização do processo e conseguir se obter maiores quantidades de biogás [28] [29].

### 2.1. PROCESSO BIOQUÍMICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Os microrganismos anaeróbios funcionam na ausência de oxigénio e degradam os efluentes orgânicos em gases como  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , com a produção de ácidos intermediários. A estabilização do processo é lenta, pelo fato das bactérias anaeróbias se reproduzirem numa taxa relativamente baixa [24]. Para que a DA seja estável é necessária uma taxa estável de atividade das bactérias obrigatórias (*Pseudomonas* e as *Streptococcus*) e as bactérias facultativas, estas últimas são bactérias não essenciais para o processo. Inicialmente, o processo de DA dividia-se em duas partes, a acidogénese e metanogénese, entretanto, com o avanço dos estudos atualmente consideram-se quatro etapas principais,

nomeadamente a hidrólise, acetogénese, acidogénese e metanogénese, tal como descrito na Figura 1 [30].

A primeira fase do processo, a hidrólise, faz com que as bactérias hidrolíticas produzam enzimas extracelulares [31] para decompor os polímeros complexos, tornando a matéria orgânica acessíveis aos microrganismos nas etapas seguintes. Estes biopolímeros incluem proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos em moléculas mais simples [32]. Especificamente, os açúcares são hidrolisados e dão origem a monossacarídeos, as proteínas a aminoácidos e os lípidos geram os ácidos gordos de cadeia longa e glicerol [33]. Para que o processo de hidrólise seja eficiente deve-se garantir o contato direto entre a biomassa e o substrato [34]. No processo de degradação das proteínas ocorre a libertação de N em forma de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o que pode vir a inibir o processo [35].

A segunda etapa do processo de DA, é a acidogénese, onde as bactérias transformam a matéria orgânica solubilizada na fase de hidrólise em produtos intermediários como os ácidos orgânicos de cadeia curta, nomeadamente ácido acético, mas também  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  [36]. A maioria desses microrganismos fermentam açúcares, aminoácidos e ácidos gordos, dando assim origem a compostos mais simples como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ácidos gordos voláteis (AGV), álcoois, entre outros [37]. A quantidade e o tipo de produtos obtidos na fase de acidogénese estão dependentes, fundamentalmente, da pressão parcial de  $\text{H}_2$  que se encontra no interior do biodigestor. Esta pressão está associada à atividade de bactérias utilizadoras de hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) (hidrogenotróficas), como por exemplo algumas espécies de bactérias metanogénicas e bactérias sulfato-redutoras [38].

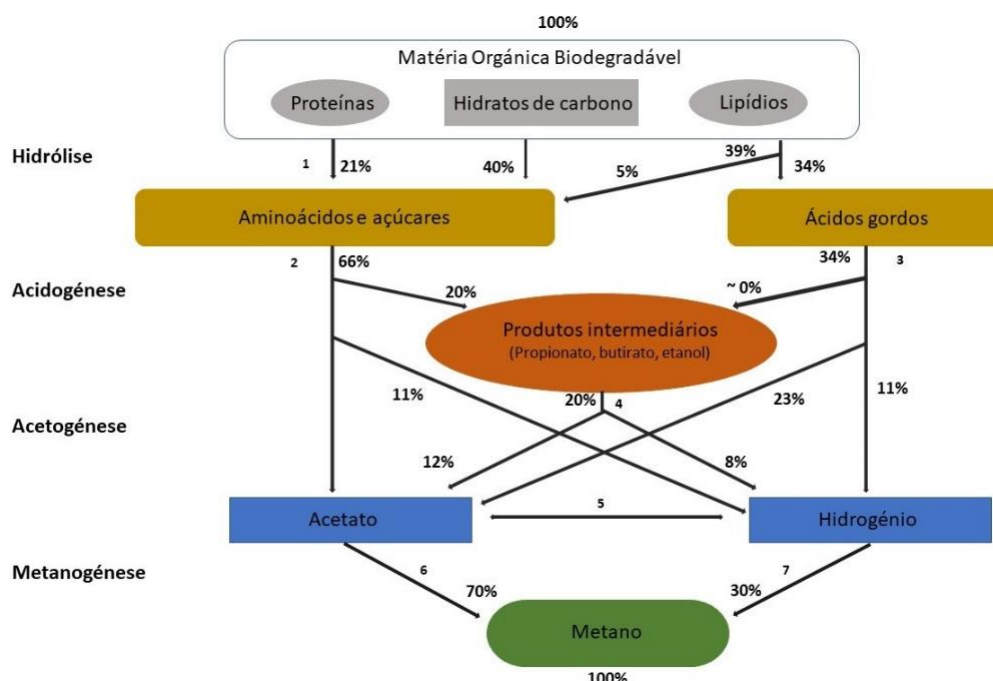
Na acetogénese os compostos produzidos na fase anterior servem como substrato para as bactérias homoacetogénicas e sintróficas, que transformam as moléculas complexas em moléculas de menor peso molecular. Os compostos produzidos nesta fase são acetato, hidrogénio e dióxido de carbono. Este processo pode ser inibido por excesso de hidrogénio caso este não seja removido pelas bactérias metanogénicas envolvidas na última etapa do processo de digestão anaeróbia [39].

A última etapa que constitui o processo DA baseia-se na conversão dos compostos originados na etapa anterior em biogás, que é composto de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e outros gases [40]. A metanogénese é realizada por dois grupos de microrganismos:

- Metanogénicos acetoclásticos: responsáveis por transformar o acetato em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ;
- Metanogénicos hidrogenotróficos: o  $\text{H}_2$  é utilizado como doador de eletrões e o  $\text{CO}_2$  como o recetor de eletrões para a produção do  $\text{CH}_4$ .

Segundo *Metcalf e Eddy* os gêneros mais comuns de microrganismos capazes de atuar em condições mesofílicas anaeróbias são os *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanothrix* e *Methanosarcina* [41].

O funcionamento das bactérias metanogénicas está diretamente ligado com o bom andamento das fases anteriores, onde atuam fornecendo os substratos adequados para que a atividade seja bem desenvolvida.



**Figura 1:** Processo de digestão anaeróbia.  
Adaptado de Mccarty [30].

## 2.2. CONDIÇÕES AMBIENTAIS E DO MEIO

As condições ambiente e do meio são um fator de grande influência nas interações químicas e microbiológicas, que ocorrem no interior de um reator anaeróbio, interferindo assim no processo de DA e na produção final de biogás. As principais condições que podem afetar a DA são a com a temperatura, razão C/N e demais nutrientes, pH, alcalinidade, potencial redox, teor de sólidos e os inibidores de processo que estão relacionados com os ácidos gordos voláteis, metais pesados, metais alcalinos e alcalinos-terrosos e amónia [23]. De seguida, apresenta-se uma breve descrição destes parâmetros com especial foco nos efeitos que a sua variação pode ter na performance e inibição do processo de DA.

### 2.2.1. Temperatura

A temperatura é um fator que influencia significativamente a termodinâmica das reações de acidogênese. A formação de  $H_2$  por via da oxidação de ácidos orgânicos, por exemplo, é energeticamente mais favorável a temperaturas mais elevadas, enquanto o consumo de  $H_2$  pelas bactérias metanogénicas é menos favorecido a temperaturas superiores [42].

É também de grande influência para o crescimento microbiano a temperatura, pois não possuem meios de controle interno para tal efeito. Desta forma a temperatura no interior do microrganismo é controlada pela temperatura do ambiente, ocorrendo assim a

seleção natural e interferindo diretamente na velocidade a que decorre o processo de biodegradação dos compostos [34] [43].

O desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios acontece de forma substancialmente diferente em função da temperatura. Geralmente, distinguem-se três condições de temperatura a psicrófila (cerca dos 20°C), mesófila (entre os 20 e 40°C) e termófila (entre os 40 e 70°C) [44].

A condição mesófila é a mais utilizada, devido à estabilidade na produção de biogás [43]. Os sistemas de tratamento biológico na faixa entre 25 e 35°C, são mais eficientes para a produção de biogás a partir de resíduos agroindustriais. Tchobanoglous e Kreith, no entanto, observaram que na digestão de resíduos alimentares temperaturas mesofílicas resultam em produções de biogás inferiores (250 mL/gSV) quando comparadas com temperaturas termofílicas (350 mL/gSV) [45].

#### 2.2.2. Razão carbono azoto e demais nutrientes

Os processos biológicos de longo prazo, para que sejam eficientes, necessitam que a quantidade de nutrientes presentes seja suficiente para o crescimento microbiano e que o seu fornecimento seja também realizado na quantidade necessária.

Os nutrientes necessários em maior quantidade para que o processo anaeróbio ocorra são o C, N, o fósforo (P) e o enxofre (S) [46]. A razão entre a quantidade de C, N e P determinam o desempenho da digestão anaeróbia, sendo muitas vezes um fator limitante para o processo. O carbono a principal fonte para o fornecimento de energia e o azoto utilizado para a síntese dos novos microrganismos [43]. Quando a concentração de N é limitada, as populações de microrganismos permanecem num número reduzido, demorando assim mais tempo para decompor o C disponível. Durante o processo, as bactérias utilizam o C disponível muito mais rapidamente do que convertem o N. Para que o processo ocorra em condições ótimas de digestão a razão C/N deve se manter na ordem de 30:1 [43].

O N deve estar presente em maiores concentrações quando comparado com outros nutrientes, a fim de estimular o crescimento das comunidades microbianas presentes no substrato. O nitrito e o nitrato presentes em condições anaeróbias não são assimilados pelos microrganismos; a  $\text{NH}_3$  e o N orgânico são as principais fontes de N para ser consumido. Já a concentração de P presente para que os microrganismos anaeróbios se desenvolvam deve permanecer na ordem de 1/5 a 1/7 em relação à quantidade de N requerida. O S é consumido e desempenha um importante papel na síntese de proteínas [40].

Para a estabilização do processo de digestão anaeróbia, os microrganismos necessitam, além dos produtos ricos em carbono e azoto, requerem micronutrientes e elementos em pequenas quantidades, tais como o fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre. No entanto estes elementos são necessários em concentrações extremamente baixas e a falta afeta o crescimento

microbiano e o desempenho de degradação da matéria orgânica. A razão ótima para os três nutrientes mais importantes na produção de metano (C:N:P) é de 100:2,5:0,5 [47].

### 2.2.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

Cada grupo de microrganismos possui uma faixa ótima de pH para seu desenvolvimento saudável. Para as fases hidrolíticas e acidogénicas, nas quais ocorre a fermentação, as bactérias atuam numa faixa ótima de pH, situada entre 5,2 e 6,3, tolerando valores mais amplos entre os 4,0 e 8,5. Por outro lado, as bactérias acetogénicas e os microrganismos metanogénicos são bastante mais sensíveis, atuando numa gama ótima bastante mais estreita, entre 6,5 e 7,2.[48] [23].

O valor do pH é, deste modo, importante pois interfere diretamente na atividade das bactérias responsáveis pelo processo. Os valores abaixo da faixa ótima podem vir promover uma toxicidade para as bactérias metanogénicas, diminuindo a produção de metano [49]. *Latif et al.* avaliou a influência do pH na produção de metano e concluíram que a faixa ótima para a maior produção de metano é na faixa dos 6,5 [50].

A estabilização do processo de DA é sobretudo influenciada pelas características do substrato. Em substratos com carácter acidificantes, como os efluentes do processamento da cortiça, a correção do baixo pH poderá ser revertido com a adição de produtos químicos alcalinos, como o NaOH [51].

### 2.2.4. Capacidade tampão

A capacidade tampão do sistema de DA é um parâmetro importante e o principal responsável pela estabilidade do processo. Esta capacidade pode ser definida como uma forma de resistência do sistema para a mudança de pH. Dos compostos que contribuem para este efeito, destacam-se os bicarbonatos e os ácidos gordos voláteis [52]. Outros compostos que interferem na estabilização do pH são as várias formas de N amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ), sulfuretos ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) e fosfatos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) [53].

### 2.2.5. Potencial redox

Em bioreatores necessita-se de baixo potencial redox para favorecer o desenvolvimento das bactérias e microrganismos, favorecendo assim o processo de DA [54]. Potenciais redox na ordem de -300mV normalmente ocorrem durante a acidogénese, o que indica a existência de anaerobiose e também a ocorrência de substâncias não completamente reduzidas, como o AGV [55]. Quando o potencial redox é menor que -300 mV, a degradação anaeróbia de compostos orgânicos é promovida e a produção de metano ocorre [39].

### 2.2.6. Teor de sólidos

A quantidade de sólidos é um dos parâmetros fundamentais para otimizar o volume do reator, influenciando em termos de custos e redução do consumo de água. Para os reatores de efluentes líquidos as diluições extremas podem causar problemas operatórios com a deposição das partículas sólidas no fundo do digestor. Já para substratos sólidos, com ST acima dos 10%, a eficiência de transferência de massa líquido/gás pode ser comprometida pelas zonas mais baixas do reator [56].

Em geral, os reatores de biomassas líquidas possuem maiores taxas de produção de metano, provenientes do elevado fluxo de transferência de ácidos produzidos durante a acidogénese e acetogénese, promovendo também remoções de sólidos eficientes [57].

*Rahman et al.* estudaram a influência da quantidade de sólidos no processo de DA com diferentes resíduos. Para as fezes de aves, bagaço e lama prensada o maior desempenho foi apresentado com ST de 11 a 15%. Já para resíduos da beterraba, o maior rendimento de metano foi apresentado com os ST em torno de 8% [58]. Outros autores como *Riya et al.* demonstraram em seus estudos que a produção de biogás foi inibida quando o teor de ST foi superior a 38% [59].

### 2.2.7. Agitação

A agitação é, também, de essencial importância para que ocorra um funcionamento ótimo no processo de digestão anaeróbia. O movimento tem a função de garantir que aja contato entre o efluente líquido e a biomassa, possibilitando que ocorram condições uniformes, tanto de temperatura quanto de composição [60]. A agitação evita a formação de espumas superficiais e a deposição de lamas no fundo do biodigestor, impedindo que os materiais inertes e biomassa precipitem no fundo do reator, reduzindo a eficiência do processo [48].

Em diferentes estudos realizados em biodigestores completamente agitados pode-se observar que a intensidade da agitação tem influência na inibição do processo, e também na recuperação após um desequilíbrio que possa ser causado por conta de uma sobrecarga orgânica [61] [62].

### 2.2.8. Ácidos gordos voláteis

Os ácidos orgânicos que são produzidos durante o processo de DA são imprescindíveis para a produção de metano. AGV são os intermediários de maior importância formados durante o processo de DA. No entanto, os a acumulação de AGV pode ser tóxica para o processo. Com valores baixos de pH, os AGV acabam por ser tóxicos para o processo devido ao aumento da sua fração não dissociada. Esta fração possui a capacidade de atravessar as membranas celulares dos microrganismos e



dissociar-se no seu interior, provocando assim um decréscimo do pH no interior da célula [63].

Além de provocar alterações no pH, a capacidade inibitória dos AGV depende capacidade tampão do reator [64]. Quando presentes numa concentração muito elevada, os AGV são um bom indicador de perturbações no processo, nomeadamente variações na temperatura, sobrecarga orgânica aplicada ao reator, ou presença de compostos tóxicos.

Diante disto, verifica-se uma acumulação de ácidos no digestor o que leva à descida do pH a níveis que podem vir a inibir as bactérias metanogénicas. A acumulação desses ácidos pode resultar na paragem total do processo dentro do biodigestor [23]. Para a minimização da inibição as concentrações de AGV inferiores a 2 g/L de acetato e em valores de pH na ordem dos 7,5 o tolerável é de 6 g/L [65].

*Nguyen et al.* estudaram o comportamento do processo de DA quanto se ocorre um aumento da quantidade dos AGV's. Estudaram a biomassa de Capim Napier, que possuía uma alta carga orgânica de 5 gST/L/dia, resultando assim em um acúmulo da concentração total de AGV de até 9,2 g/L, causando assim uma rápida diminuição do pH e o rendimento de metano, levando assim o processo de DA a possíveis interrupções [66].

#### 2.2.9. Amónia

São vários os compostos que potencialmente podem vir a inibir o processo anaeróbio, podendo estar presentes no substrato ou ser um subproduto resultante do metabolismo das bactérias. Estes compostos podem reduzir o processo de degradação (toxicidade), ou até mesmo causar a paragem do processo (inibição). Um dos compostos responsáveis por este fenómeno é a amónia [46].

O  $\text{NH}_3$  é um composto que é libertado durante a hidrólise em decorrência do processo de degradação biológica da matéria nitrogenada que se encontra presente, essencialmente na forma de proteínas e ureia [67]. Apesar da  $\text{NH}_3$  ser algo essencial para que ocorra o crescimento bacteriano, quando presente em concentrações elevadas pode ser uma causa de inibição do processo de DA [68].

Em vários estudos foram relatadas as concentrações limitantes de amónia em um reator de DA, foram encontradas concentrações com significativas variações. Para *Koster e Lettinga* indicaram que para condições mesofílicas, a atividade metanogénica máxima não é afetada em concentrações totais de nitrogénio amoniacal é de 680 mg/L (amónia livre = 26,5 mg/L). No entanto quando a concentração aumenta para 1.600 mg/L, reduziu a taxa de metanogénese e por consequência a produção de biogás. Observaram ainda que quanto maior a concentração de nitrogénio amoniacal menor a produção de biogás [69].

### 2.3. PRODUÇÃO DE BIOGÁS

O tratamento por digestão anaeróbia gera a estabilização de resíduos um material base para a geração de um combustível com alto poder calorífico para a utilização como fonte de energias renováveis. O biogás possui uma composição química que podem variar de acordo com a matéria-prima utilizada. Os principais compostos do biogás são metano (60 a 70%), dióxido de carbono (30 a 35%) e vestígios de outros gases como o oxigênio, azoto, ácido sulfídrico, amoníaco, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis [70].

O aproveitamento energético proveniente de resíduos agrícolas através do uso do biogás era utilizado pelos povos como os Assírios e Antiga China, no qual utilizam o biogás para aquecimento de banhos e usos domésticos. Mais recentemente com a primeira grande crise energética que ocorreu na segunda metade do século XX a União Europeia investiu em estudos para a utilização de combustíveis renováveis de baixo custo, entre eles o biogás [71].

A produção de biogás apresenta vantagens sobre as demais energias renováveis, suas características podem ser comparadas com o gás natural quando relacionado com o poder calorífico, entretanto o custo para produção é relativamente menor. A geração de biogás reduz a emissão dos gases de efeito estufa e trata a matéria biodegradável com contaminantes nocivos ao solo e água. O biogás possui aplicações direta como a combustão e produção de calor, e aplicações com necessidade de algum tratamento como a geração de eletricidade, integração na rede de gás natural, geração de biocombustível e até uma possível aplicação em células a combustível [72].

**Tabela 5:** Comparação de poder calorífico e emissão indireta de CO<sub>2</sub>.  
Adaptado de: *Abbasi et. al.* [72].

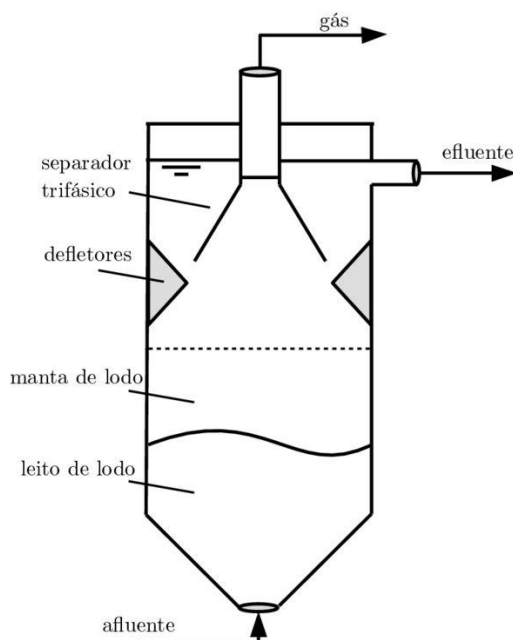
Combustível	Unidade	Poder Calorífico	Emissão indireta (kgCO <sub>2e</sub> /Gj)
Petróleo	kcal/kg	10,80	12,51
Gás natural	kcal/m <sup>3</sup>	8,60	5,55
Diesel	kcal/kg	10,70	14,13
Querosene	kcal/kg	10,30	13,34
Biogás	kcal/m <sup>3</sup>	5,00	0,25

As atividades antropogénicas como aterros sanitários, mineração, sistema digestivo dos animais, esterco bovino, tratamento de água e agricultura geram uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, conhecida como biogás. As quantidades produzidas de biogás derivadas do gado é de difícil controle em contrapartida a agricultura pode tornar-se um menor emissor de metano com a gestão correta dos recursos utilizados. Os aterros sanitários, utilização de esterco e tratamento de águas residuais de fácil biodegradabilidade oferecem uma oportunidade para se reduzir as emissões de biogás de forma desordenada, capturando-o e utilizando como energia renovável [73] [74] [75].

## 2.4. TIPOS DE REATORES

O processo de digestão anaeróbia pode ser feito através de vários processos diferentes como número de estágios únicos e múltiplos, em fluxo em batelada e pistão, por via húmida onde a parte líquida seja superior a 85% e por via seca com a humidade inferior a 85% [23].

O reator de lodo anaeróbico de fluxo ascendente (UASB), Figura 2, tornou-se popular nas últimas décadas com a finalidade de se tratar águas residuais caracterizadas por alta biodegradabilidade e pertencem aos reatores UASB de alta taxa desenvolvidos nos anos 80 [76]. O uso deste tipo de reator permite evitar que se retenha biomassa em determinados lugares e a retenção de líquidos, reduzindo assim o tempo de retenção hidráulica para algumas horas [77]. Consiste em um reator vertical simples, onde o efluente a ser tratado encontra-se localizado na parte inferior do reator e um separador trifásico (líquido-gás-sólido) é posicionado na parte superior do reator. O reator é alimentado na base e as águas fluem para cima onde ocorre a reação anaeróbia [78].



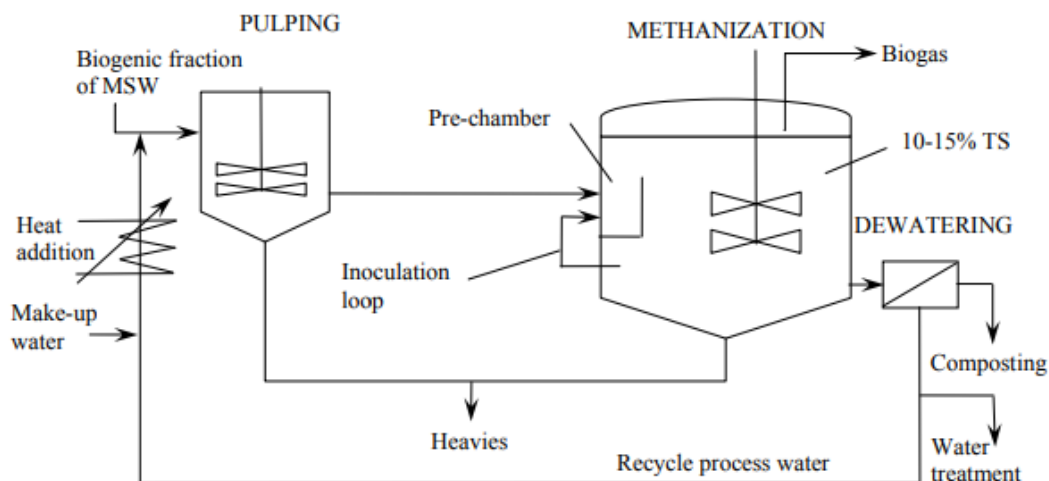
**Figura 2:** Esquema do reator tipo UASB.

Fonte: Nakashima [79].

A compactação dos reatores UASB, seu baixo custo operacional e a baixa produção de lodo tornam a tecnologia UASB muito atraente. Além disso, quantidades substanciais de energia 'limpa' também são geradas nos reatores UASB na forma de metano [80]. O desempenho dos reatores UASB no tratamento de substratos difíceis de hidrolisar e complexos, como fenóis, efluentes de plantas de processamento de alimentos e leite, fábricas de gelatina e águas residuais de matadouros, tem sido menos satisfatório, entretanto estudos buscam inovações contínuas no design do UASB para ser aplicados a estes tipos de efluentes [81] [82].

Os reatores com a tecnologia Waasa consiste em um digestor vertical separando internamente o efluente para a pré-digestão do material no momento da entrada, como

pode ser visto na Figura 3. Esta tecnologia é muito utilizada para digerir resíduos com conteúdo de sólidos entre os 10 e 15%. O reator é dividido em várias fases de maneira simples, é composto por uma pré-câmara no interior do reator no qual a mistura é feita por agitação pneumática, onde o biogás produzido é bombeamento através da base do reator. Uma pequena parte do efluente digerido é misturado aos resíduos recém-alimentados para acelerar o início do processo [83]. A pré-câmara auxilia em um circuito reduzido e um meio de promover a inoculação garante que os resíduos de entrada são expostos a microrganismos e minimizam o acúmulo de ácidos, maximizando o processo de digestão e produção de metano [84].



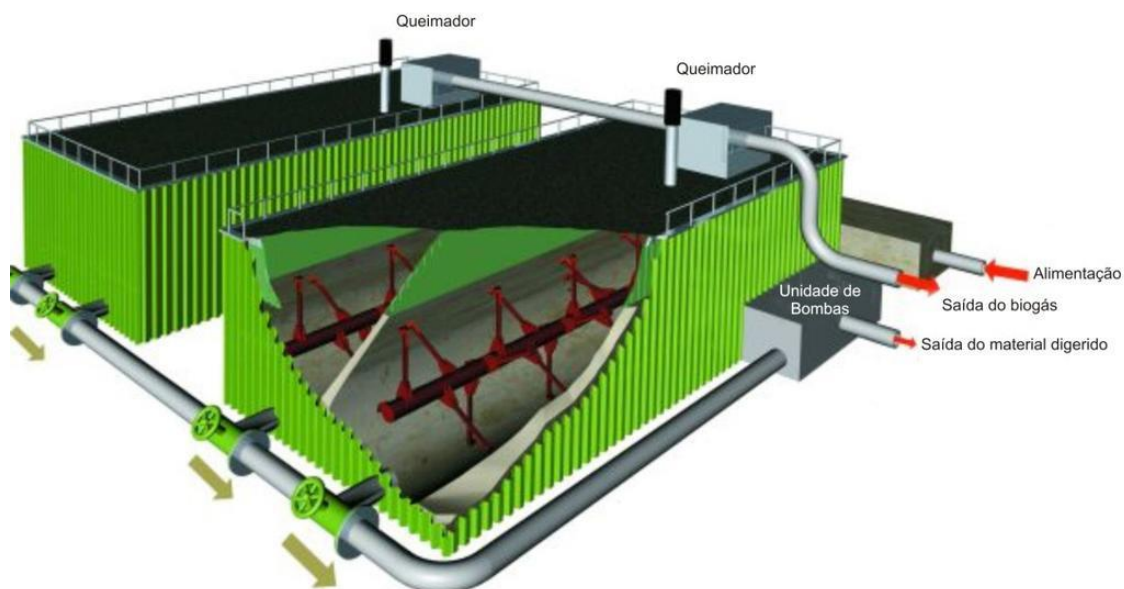
**Figura 3:** Reator Waasa.  
Fonte: Jenkins *et al.* [84].

A tecnologia aplicada nos reatores Valorga, Figura 4, opera com conteúdo de sólidos entre 35 a 32% e um tempo de retenção entre 18 a 25 dias, utilizando um digestor vertical com a recirculação do biogás. Foi desenvolvido na França em um processo mesófilico semi-seco onde após um pré-tratamento os resíduos são incorporados com o efluente tratado [85].



**Figura 4:** Reator Valorga.  
Fonte: PROBIOGÁS [86].

Os reatores Kompogas, Figura 5, foram desenvolvidos na Suíça e são utilizados para efluentes com altos conteúdos de sólidos, sem a recirculação de gás e operado com um tempo de retenção hidráulico entre 15 e 20 dias, sendo operados na faixa termofílica. O reator é constituído por um cilindro horizontal e conta com um obturador de fluxo de ar e obtenção ideal de sucção do efluente. O misturador evita o acumulo de ácidos nas extremidades do reator e a recirculação de parte do efluente garante a inoculação [85] [87].



**Figura 5:** Reator Kompogas.  
Fonte: PROBIOGÁS [86].

Os reatores em batelada caracterizam-se por não possuir carga de entrada e saída, sendo a alimentação realizada por ciclo até o fim do processo. A reação em batelada está sujeita a variação na produção de biogás, variando a composição do gás. Estes tipos de reatores apresentam problemas com relação ao controlo proveniente das rápidas mudanças do processo que são não lineares. Grandes concentrações de reagente no início do processo faz com que as reações aconteçam mais rápido, produzindo maior volume de gás [88].

## 2.5. TESTE DE POTENCIAL DE BIOMETANO

Para escalas a nível industrial, o processo de digestão deve ser avaliado cuidadosamente, a fim de minimizar erros relativos a tecnologia escolhida. Mediante os diferentes tipos de reatores disponíveis atualmente, o teste conhecido como Biochemical Methane Potential (BMP), é utilizado para avaliar a implementação e otimização das diferentes biotecnologias anaeróbias.

O teste BMP é uma metodologia académica para determinar a produção máxima de metano ( $B_0$ ) de um determinado efluente [89]. Esta determinação de metano ocorre quando o substrato estudado é misturado com um inóculo anaeróbico ativo até que se

produza um pequeno volume de metano [90] [91]. Sendo considerado por vários autores como sendo o método mais eficiente para se avaliar a implantação e otimização de uma unidade de DA em grande escala [92] [90] [93] [94] [95].

Os testes de BMP tem o objetivo de controlar o volume de biogás gerado em uma fração de resíduos, avaliando a sua biodegradabilidade através da produção de  $\text{CH}_4$ . Para o acompanhamento do processo as medições constantes de pressões e temperatura no interior do reator e a pressão ambiente são utilizados como forma de monitorizar a biodegradabilidade [96].

Apesar de não serem ensaios normatizados é considerado um método analítico de referência quando o intuito é obter a degradação do material orgânico em metano [97]. Existem vários métodos para determinar o potencial de metano nos resíduos. A forma básica de se fazer realizar os testes é a incubação de pequenas quantidades de resíduos com um inóculo. O controlo é feito medindo a geração de metano, através de medições do volume do gás e análise da sua composição. Os métodos utilizados para acompanhamento e controlo dos digestores, podem diferir de acordo com o substrato estudado, presença de nutrientes e inóculo [98] [99] [100].

De acordo com Esposito *et al.*, os principais parâmetros que podem alterar o resultado experimental são relacionados com a temperatura, pH, características físicas e químicas do resíduo estudado (principalmente a relação C/N mantida em 25/1 para evitar inibição), agitação e a relação inóculo/substrato (I/S) [101]. A relação é calculada com base no teor de sólidos voláteis de cada amostra. O parâmetro I/S é importante para a cinética do processo. A produção de metano é calculada a partir do volume de metano que foi possível obter a partir do peso de sólidos voláteis reduzidos no substrato [102].

Lisboa e Lansing estudaram a codigestão de resíduos alimentares com excrementos bovinos de lacticínios. Os autores realizam testes de BMP para determinar o melhor resíduo alimentar para ser utilizado como co-substrato. Foram utilizados resíduos provenientes do processamento de frango, cranberry, sorvete e almondegas para realizar os testes em codigestão com os excrementos bovinos. Todos os ensaios apresentaram aumentos na produção de metano que variou em aumento produção de metano em cerca de 67% para os resíduos de sorvete, até 2.940% para os resíduos do processamento de frango. Estas variações foram comparadas com o potencial de produção de metano para a digestão do esterco sozinho [95].

Para Hamilton, a temperatura ideal para a digestão é de  $35^{\circ}\text{C}$ , a temperatura mais apropriada para o desenvolvimento das bactérias. Os ensaios foram realizados a esta temperatura para fibras de celulose, casca de amendoim e utilizaram também o digerido de uma ETAR. A maior quantidade de metano foi liberada entre os primeiros 15 a 20 dias. Este efeito se dá em decorrência de nos primeiros dias a matéria mais biodegradável seja digerida rapidamente. O material de mais difícil degradação desacelera o processo, por consequência reduz o volume de produção de biogás. O autor concluiu que o rendimento específico de metano para o digerido é de aproximadamente 70 mL de  $\text{CH}_4/\text{gSV}$ . Para os ensaios de casca de amendoim a produção de metano foi de cerca de

300 mL de CH<sub>4</sub>/gSV. As fibras de celulose apresentaram maior rendimento de metano, cerca de 350 mL de CH<sub>4</sub>/gSV [102].

Ensaio realizado por *Hansen et al.*, trabalharam com 10g de SV de resíduos sólidos domiciliares em 400 mL de inóculo a temperaturas de 55°C por um período de 45 dias. A monitorização dos ensaios foi realizada através de análises cromatográfica. Os autores obtiveram um potencial metanogénico de 495 mL de CH<sub>4</sub>/gSV [98].

Já Alves em sua tese de doutoramento, visando a praticidade, rapidez, viabilidade e menores custos envolvidos para escalas industriais, adequou os ensaios. O autor propôs a retirada da solução de nutrientes no experimento. Os ensaios foram realizados com uma razão de 12,5 mL de solução contendo 20% de resíduos, foi adicionado ainda 50 mL de inóculo. Os frascos foram incubados a temperaturas mesofílicas por um período de 60 dias para a determinação do potencial de geração de biogás. Alves atingiu um potencial de geração de biogás em torno de 120,5 mL/gSV [103].

Foi estudado ainda por *Li et al.* os testes BMP para a biodegradabilidade de resíduos de cozinha, palha de milho e esterco proveniente da produção de aves. Os autores utilizaram condições mesofílicas em sistema de batelada para diferentes relações I/S. Concluíram que quando a quantidade de substrato é 3 vezes maior que a quantidade de inóculo reduz a quantidade de produção de metano, derivado do baixo desempenho [104].

*Gueri et al.* também avaliou o potencial de produção de metano de resíduos alimentares utilizando os ensaios de BMP. Foram realizados os ensaios em batelada com volume de 20 mL e proporções de 1:1 de I/S. Apresentaram produções de metano de 0.311 mL/gSV, redução de 23.58% de SV e 81.27% de CQO [105].

## 2.6. TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DA CORTIÇA

As tecnologias mais comuns, a nível científico, para o tratamento dos efluentes provenientes do processo de transformação da cortiça, passam por uma remoção prévia da matéria orgânica através de processos de coagulação química e floculação, desseguidos de um processo biológico. Para além destes métodos, têm também sido utilizados processos de purificação através de membranas e processos de oxidação química, utilizando reagentes como Fenton ou ozonização (Processos de Oxidação Avançados – POA's). Alguns destes processos podem ser utilizados em combinação para a obtenção de melhores resultados no tratamento [106].

A coagulação consiste em um processo de desestabilização das partículas orgânicas que estão no efluente. Este processo é realizado através da junção das partículas utilizando reações físicas e químicas. O processo de coagulação consiste em duas etapas distintas, uma de mistura rápida e outra de mistura lenta. A mistura rápida tem como objetivo dissipar o coagulante de forma que haja o maior aproveitamento possível. Nesta etapa é importante que se acompanhe parâmetros como o pH, pois influencia diretamente a formação do coagulo [107]. Em contrapartida na etapa de mistura lenta, acontece a

desestabilização de partículas e formação dos coágulos, iniciando o processo de floculação. A floculação consiste na agitação relativamente suave, para que as partículas se aglomerem em flocos maiores para se facilitar a remoção posteriormente [108]. O processo de floculação se caracteriza por uma operação unitária de clarificação, constituída por um conjunto de atividades físicas. O principal objetivo deste processo é a redução no número de partículas suspensas e coloidais presentes no efluente [107].

O processo de separação por membrana no qual uma solução macromolecular é forçada contra uma membrana que permite a passagem do solvente enquanto retém as macromoléculas do lado onde a pressão é aplicada [109]. De seguida, descrevem-se alguns estudos dedicados ao tratamento e valorização de efluentes da cortiça encontrados na literatura.

*Pontes-Robles et al.* realizaram ensaios combinados de coagulação-floculação/foto-Fenton solar/biotratamento aeróbico para avaliar a ação microbiológica das águas provenientes do processo de cozedura da cortiça. Foram realizados ensaios microbiológicos, análise da concentração de DNA e a toxicidade crónica após a oxidação parcial das águas. Os resultados químicos e microbiológicos obtidos no conjunto de ensaios sugeriram uma ineficiência para o processo combinado foto-Fenton solar e os sistemas biológicos avançados para o tratamento do efluente. Com base nos resultados iniciais, observaram a necessidade de aplicar o processo foto-Fenton solar isolado. O objetivo é conseguir melhorar a qualidade do efluente para que se consiga reutilizá-lo na própria indústria. Os testes de toxicidade, baseados em diferentes organismos (após coagulação-floculação seguida de foto-Fenton solar), mostraram aumento da toxicidade aguda (de 46% para 71% por ensaios respirométricos) e o desenvolvimento de toxicidade crónica (de 21-29% para 83-90% também medidos por ensaios respirométricos). Foi constatado a incompatibilidade de utilização de tratamento biológico combinado com processo POA [110].

*Torres-Socias et al.* estudaram a utilização de tratamento solar foto-Fenton e ozônio de forma isolada e em combinação com peróxido de hidrogénio com diferentes condições de pH para escala piloto. Os autores avaliaram ainda o efeito do pré-tratamento físico-químico utilizando diferentes floculantes ( $\text{FeSO}_4$  e  $\text{FeCl}_3$ ). Embora o pré-tratamento físico-químico com  $\text{Fe}^{3+}$  tenha proporcionado boas remoções de CQO e TSS, verificou-se que não melhorou o pós-tratamento com foto-Fenton solar. Pelo contrário, o processo à base de ozônio foi aprimorado após o pré-tratamento físico-químico com  $\text{Fe}^{3+}$ , atingindo maior eficiência de degradação com menor consumo de ozônio para a combinação com  $\text{O}_3$  no pH inicial 7,0. Foram realizados ensaios de toxicidade e biodegradabilidade para avaliar possíveis variações ao longo os ensaios de oxidação. Após o tratamento com foto-Fenton solar, a toxicidade e a biodegradabilidade permaneceram constantes em seus valores iniciais. Realizaram ainda o teste de Zahn-Wellens, o qual foi utilizado para estudar a biodegradabilidade a longo prazo e uma possível adaptação da biomassa ao efluente após ser parcialmente tratado com o processo foto-Fenton [111]. O teste de *Zahn-Wellens* consiste em uma mistura contendo uma substância de interesse para o estudo, nutrientes minerais e uma quantidade relativamente grande de lodo ativado em meio aquoso é agitada e arejada entre 20 e 25°C no escuro ou sob luz difusa por um período de até 28 dias. Os controlos são realizados através de branco, contendo lodo ativado e



nutrientes minerais, mas sem a adição da substância de interesse, com os testes sendo executados em paralelo. O processo de biodegradação é monitorado pela determinação da carência bioquímica de oxigénio (CBO) ou carência química de oxigénio (CQO) em amostras filtradas colhidas em intervalos diários ou em outros intervalos de tempo a definir pelo operador. A razão de CBO eliminado (ou CQO), corrigida para o branco, após cada intervalo de tempo, para o valor inicial de CBO é expressa como a percentagem de biodegradação no momento da amostragem. A percentagem de biodegradação é plotada contra o tempo para fornecer a curva de biodegradação [112]. Para os ensaios de *Torres-Socias et al.* utilizando o método descrito acima foram observados decréscimos nos valores de toxicidade e aumento da biodegradabilidade a curto prazo para águas residuais em ebulição de cortiça tratadas por sistemas de ozonização. A toxicidade e biodegradabilidade permaneceram constantes se comparados com os valores iniciais [111].

Já *Vilar et. al.* avaliaram a utilização de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  para a remoção da coloração das águas de ebulição da cortiça em escala piloto. O estudo demonstrou que a reação foto-Fenton ( $k = 0,12 \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ ,  $r_0 = 59,4 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$ ) é muito mais eficiente que a utilização fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $K = 0,0024 \text{ G/kJ}_{\text{UV}}$ ,  $r_0 = 1,36 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$ ), que conduz a 94% de mineralização do efluente de branqueamento depois de  $31,5 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{G}$ , consumindo  $77,1 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3,0 \text{ mmol/kJ}_{\text{UV}}$ ) e utilizando  $20 \text{ mg/L}$  de ferro. Com relação a curva de degradação de CQO obtiveram comportamento cinético de primeira ordem ( $k = 0,015 \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ ,  $r_0 = 20,8 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$ ) até  $173 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  ( $\approx 300 \text{ mgC/L}$ ). Concluíram que o estado médio de oxidação e toxicidade do efluente para se atingir a biodegradabilidade é necessária uma energia de  $15 \text{ KJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  e  $114 \text{ KJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  com um consumo de  $33 \text{ mM}$  e  $151 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conseguiram ainda atingir um branqueamento do efluente de 49 e 48% para os respetivos consumos mencionados [113].

*Pontes-Robles et. al.* realizou ainda um estudo com o objetivo de avaliaram a combinação de tratamento físico de coagulação utilizando  $0,5\text{g/L}$  de  $\text{FeCl}_3$  anidro, seguido por tratamento solar foto-Fenton. O pré-tratamento físico-químico geralmente é aplicado para eliminar os sólidos em suspensão e diminuir a turbidez com o objetivo de aumentar a eficiência do tratamento de oxidação fotoquímica. Foi observado, através de análise em HPLC, é um método de separação de compostos químicos em solução, o qual é utilizado na química analítica para identificar e quantificar cada componente numa mistura, que embora a maioria dos sinais de intensidade dos picos de degradação ou polaridade tenham sido reduzidos, foi possível encontrar entre 16 e 4 novos picos. Estes novos picos correspondem a compostos novos que foram gerados com a degradação do efluente. Demonstrando assim que a estratégia de tratamento não é eficaz no processo para classificar e detetar produtos que possam vir a se transformar [114].

A utilização de membranas tem também sido explorada como alternativa aos tratamentos físico-químicos. Dentro das aplicações desta tecnologia incluem-se os processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, sendo diferenciados apenas pela dimensão dos poros da membrana.

*Benitez et al.* estudaram a utilização de membranas de ultrafiltração para o tratamento das águas residuais da cortiça. As membranas utilizadas foram as membranas Biomax10K™ (BX-10) e Biomax5K™ (BX-5), que são feitas de polietersulfona. Com o estudo verificaram que após o processo de ultrafiltração é possível reaproveitar o efluente dentro da própria empresa. Apesar de o efluente após o tratamento estar dentro dos parâmetros de descarga exigidos pela legislação, o seu reaproveitamento não pode ser realizado se houver contato com a cortiça. Apesar do tratamento o efluente ainda conter cargas de poluentes, como os taninos e ácido láctico, podendo ocorrer uma contaminação das novas pranchas se utilizado para o processo de cozedura [115].

Foi estudado ainda por *Bernardo et al.* a biodegradabilidade de diferentes frações de águas provenientes do processo de cozedura da cortiça através da separação por membranas de ultrafiltração e nanofiltração. Visaram avaliar seu potencial para o tratamento biológico e tendo em vista sua valorização através da recuperação de taninos para uso em outras indústrias. Os resultados demonstraram que ocorreu uma redução geral no teor de poluentes do efluente após o processo de tratamento com membranas e ocorreu também um aumento na biodegradabilidade, viabilizando assim a atualização dos efluentes em tratamentos biológicos [116].

Na literatura a tecnologia de membranas mostra-se bastante eficiente, no entanto este tratamento apresenta problemas com a acumulação de sedimentos na membrana, reduzindo a quantidade de efluente que é tratado. Deste modo a utilização de tecnologias de membrana implica na realização de tratamentos prévios, como coagulação/floculação, para a remoção dos sólidos em suspensão. Outra limitação relaciona-se com os gastos associados ao consumo de energia e à monitorização do processo para garantir o bom funcionamento do sistema [117].

*Ponce-robles et al.* realizaram vários ensaios que demonstraram as características de baixa biodegradabilidade e a toxicidade aguda média a baixa para o efluente da cortiça, sendo necessário tratamentos biológicos. Foram realizados ensaios biológicos aeróbicos da água residual da cortiça com licor misto de uma ETAR municipal. Os parâmetros de avaliação do tratamento foram baseados na microscopia ótica, contagem de placas, extração de DNA e técnicas de sequenciamento maciço. Os resultados mostraram uma redução na quantidade de sólidos totais e voláteis, concentração de DNA, bactérias gerais e bactérias oxidantes de amônia. Foi demonstrado que os processos oxidativos são necessários para uma remediação parcial do efluente, tornando-o assim mais biocompatível para a instalação de um sistema biológico para que o tratamento do efluente seja com custos operacionais competitivos [118].

*Xinvu Ge et al.* estudaram a purificação das águas residuais da cortiça utilizando um processo combinado de floculação/adsorção com carvão ativado. Para o tratamento de floculação foi utilizado  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ . Tendo os autores observado alta eficiência na remoção de CQO (86%), polifenóis (PP - 81%), sólidos totais (ST - 40%), sólidos em suspensão SS - 62%) e sólidos dissolvidos (SD - 18%). Após o processo de floculação e filtração o efluente ainda passa pelo carvão ativado para melhorar a remoção dos sólidos e orgânicos dissolvidos. Foram estudados os efeitos da quantidade de carvão ativado, pH e tempo de adsorção, concluindo que o processo proposto é eficiente e de fácil aplicação

industrial para águas residuais com alto conteúdo de matéria orgânica como os polifenóis, ácidos fenólicos e taninos. Os autores verificaram que 250 mg é a quantidade ideal de carvão para o tratamento de 50 ml de efluente com um pH de 3,5, sendo necessário 10 min para o processo. A eficiência geral do processo foi de UV254 (100%), CQO (98%), PP (100%), TS (58%), e a coloração do efluente desapareceu [119].

Entre os tratamentos por via biológica, a digestão anaeróbia é a mais utilizada, proveniente da alta taxa de recuperação energética e ao baixo impacto ambiental associado [120]. A digestão anaeróbica é um processo microbiano no qual os microrganismos decompõem o material biodegradável em um ambiente livre de oxigênio para produzir um digerido sólido junto com o biogás [121].

A digestão anaeróbia é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes ricos em compostos orgânicos, possibilitando ainda a recuperação de energia contida no efluente através da produção de metano. Neste sentido, *Marques et al.* estudaram o processo de digestão anaeróbia para reduzir a carga orgânica poluente do efluente da cortiça. Os autores avaliaram o potencial de produção de metano no efluente em batelada e condições mesofílicas ( $37^{\circ}\text{C} \pm 1$ ), por um período de 44 dias. O efluente ácido (pH 5,8) possuía um potencial orgânico de  $6,5 \text{ kg/m}^3$  de CQO, ricas em compostos fenólicos (cerca de  $1 \text{ kg/m}^3$ ) e privadas de azoto ( $0,04 \text{ kg/m}^3$ ). Com os ensaios realizados em concentrações de  $3 \text{ kgCQO/m}^3$ , os autores obtiveram uma produção de metano de cerca de  $15 \text{ mgCQO-CH}_4/\text{m}^3$  após 15 dias e mantida estável até o final dos experimentos. Já para os ensaios com concentração de  $6 \text{ kgCQO/m}^3$  os primeiros 15 dias de ensaios foi produzido a maior parte do metano ( $27 \text{ mgCQO-CH}_4/\text{m}^3$ ). Concluíram que o efluente da cortiça pode ser tratado e valorizado por digestão anaeróbia, com a aplicação direta do biogás, enquanto que o fluxo digerido pode ser utilizado nas florestas de sobreiro, como complemento orgânico para o solo. O processo de digestão anaeróbia pode ser considerado como parte de um processo de tratamento do efluente para posterior aplicação de tecnologias como ultrafiltração [122].

A degradação da matéria orgânica através do processo de digestão apresenta vantagens relacionadas a recuperação energética no processo. A geração do biogás (rico em gás metano) pode ser aproveitado para geração de energia elétrica, produção de biometano e queima direta para aquecimento.

A digestão anaeróbia apresenta baixa produção de lodo, cerca de 10% da matéria orgânica inicial do reator, com 90% sendo convertido em biogás [123]. Com relação a recuperação dos nutrientes, a DA apresenta vantagens principalmente relacionadas com a recuperação da quantidade de fósforo retirada pelas plantas do solo. O digerido pode ser aproveitado para a utilização na agricultura como forma de recuperar os nutrientes consumidos durante o crescimento das culturas [124]. O processo de DA em grande e pequena escala apresenta baixos custos de implantação, baixa necessidade de área e aceitam altas cargas orgânicas [125].

Devido a elevada biodiversidade das bactérias presentes nos sistemas anaeróbios e com a conhecida capacidade de degradar compostos aromáticos (compostos fenólicos, aminas, entre outros) não deve ser desconsiderada um tratamento por via anaeróbia [126].

Com os estudos já realizados para o tratamento do efluente da cortiça é possível verificar que é um efluente de difícil tratamento e que muitos dos tratamentos aplicados não apresentam eficácia de tratamento para a remoção dos poluentes. A presente tese busca então realizar o tratamento e aproveitamento energético através do processo de DA, realizando uma otimização do processo para que se consiga maior aproveitamento energético, conseguindo maiores valores de produção de biogás e metano, além da degradação dos compostos fenólicos.

## **CAPÍTULO III**

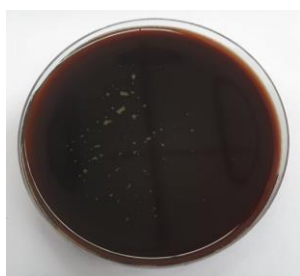
### 3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS: EFLUENTE DA INDÚSTRIA DA CORTIÇA, RESÍDUOS ALIMENTARES E ESTERCO ANIMAL

*Neste capítulo pretende-se apresentar os resultados da caracterização das matérias-primas (substratos) sujeitos aos processos de digestão anaeróbia, com o objetivo de obter uma perspetiva preliminar das características dos vários resíduos e da sua perigosidade ambiental.*

#### 3.1. SUBSTRATO, INÓCULO E CO-SUBSTRATOS

O efluente da cortiça utilizado para os ensaios de digestão anaeróbia é proveniente de uma associação de indústrias localizadas na zona de San Vicente de Alcántara. A cidade está localizada no noroeste da província de Badajoz. A região é considerada a cidade da cortiça, onde existe a maior concentração de indústrias transformadoras deste material e parte da sua cultura e festas estão relacionadas com esta atividade [127].

Os efluentes produzidos pelas indústrias corticeiras são recolhidos pela câmara municipal de San Vicente de Alcántara e encaminhados para tratamento. O efluente em estudo foi recolhido diretamente do camião que chega à estação de tratamento. O CBW é proveniente da mistura das diferentes empresas da região, como mostra a Figura 6.



**Figura 6:** Efluente proveniente do processo de cozedura da cortiça (CBW).

O inóculo (I) utilizado para os testes BMP, Figura 7, foi fornecido pela EPAL - Grupo Águas de Portugal.

A cidade conta com uma estação de tratamento de águas residuais, que está em funcionamento desde 2013. A estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Castelo Branco é considerada como um dos exemplos de maiores sucessos nacionais. Entre os fatores que a diferenciam está relacionada com a existência de uma central de cogeração, com 170 MW de capacidade. Está produção consegue suprir cerca de 30% do consumo elétricos da própria estação [128].

O sistema de cogeração é proveniente de um reator de digestão anaeróbia. O I foi coletado na estação a saída do digestor. O efluente já se encontra estabilizado e parte é utilizado para recirculação como forma de iniciar o processo das novas águas a ser tratadas.



**Figura 7:** Digerido da ETAR de Castelo Branco.

Os co-substratos utilizados para os ensaios foram os resíduos alimentares e excrementos bovinos. Estes foram escolhidos com base na literatura, na qual já foi possível comprovar a eficácia do processo de digestão anaeróbia para os resíduos isoladamente e em codigestão.

Os resíduos alimentares (RA) foram utilizados como co-substratos para os ensaios de codigestão do CBW. Os RA utilizados foram provenientes do processo de preparação das refeições caseiras. Foram utilizados restos de legumes (brócolos, couve-flor, repolho e batata), frutas (casca de banana e melancia) e restos de carne de frango. Como pode ser visto na Figura 8 os resíduos foram triturados e homogeneizados, para posterior utilização.



**Figura 8:** Resíduos alimentares.

Os resíduos de esterco bovino (EB), produz uma fração sólida concentrada que aumenta significativamente o potencial de biogás por volume de material digerido. Os EB (Figura 9) utilizados foram coletados na Associação dos Agricultores do Distrito de Portalegre. Onde todas as semanas a associação realiza o leilão de animais, o que possibilitou a recolha.



**Figura 9:** Esterco bovinos.

### 3.2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.2.1. Caracterização química

O equipamento Hanna HI 9810 Portable pH/EC/TDS Meter foi utilizado para realizar as medições de potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais dissolvidos e condutividade. Antes das medições foram realizadas as calibrações e seguido o método Standard Methods 4500-H+ B.

A determinação da quantidade elementar de C, H, N, S, e O foi efetuada utilizando o equipamento ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyzer e expressos em percentagem. A análise elementar baseia-se numa técnica destrutiva, uma vez que as amostras depois de serem devidamente preparadas e colocadas no auto-sample (roda com pequenos cartuxos onde são colocadas as amostras de biomassa) são introduzidas no reator e sofrem uma combustão a 900°C, sendo destruídas durante as análises. As amostras devem ser homogeneizadas e devem ter um peso entre 2 e 3 mg de amostra, junto com cerca de 5 mg de Vanadium Pentoxide e colocadas em cadinhos de platina. O resultado final é um cromatograma que reflete as concentrações de Carbono, Enxofre, Azoto e Hidrogénio presentes no material analisado.

Para a determinação da carência química de oxigénio (CQO), foi utilizado o método APHA 5220D. O processo consistiu em realizar a digestão em um bloco digestor AL 32 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> a 150°C por um período de 2 horas. Para as medições foram utilizados o espectrofotómetro Turner Model 690 Spectrophotometer com um comprimento de onda de 600 nm.

Para a determinação dos sólidos totais padronizaram-se amostras de 20 mL. Estas amostras foram secas a 105°C durante um período de 24 horas como descrito na metodologia Standard Methods, section 2540B, arrefecidas por 30 minutos e posteriormente pesadas. Para a determinação da quantidade de sólidos totais (ST em mg/L) foi utilizado a equação 1, na qual P<sub>cd</sub> (g) corresponde ao peso do cadinho seco; V (mL) é o volume da amostra inicial; e P<sub>f</sub> (g) é o peso final da amostra após 24 horas a 105°C. Para os cálculos da percentagem de ST, foi utilizado a equação 2, onde P<sub>cd,a</sub> (g) corresponde ao peso do cadinho seco mais o peso da amostra inicial.  $ST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P_f - P_{cd}) * 10^6}{V}$  (1)

$$ST (\%) = \left( \frac{P_f - P_{cd}}{P_{cd,a} - P_{cd}} \right) * 100 \quad (2)$$

A determinação dos sólidos voláteis (SV) foi feita seguindo o método Standard Methods, section 2540E, o qual consiste em colocar as amostras sem humidade na mufla durante 2 horas a uma temperatura de 550°C. Posteriormente, a amostra é arrefecida por cerca de 30 minutos e pesada. Os valores foram expressos em mg/L e percentagem de sólidos totais de acordo com as equações 3 e 4, respetivamente, onde P<sub>sv</sub> (g) é o peso da amostra após o arrefecimento.



$$SV \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{Pf - Psv}{V * 10^6} \quad (3)$$

$$SV (\%) = \left( \frac{Pf - Psv}{Pf - Pcd} \right) * 100 \quad (4)$$

### 3.2.2. Caracterização termogravimétrica

Os substratos estudados foram previamente secos em cadinhos de porcelana numa mufla por um período mínimo de 24 horas a uma temperatura 105°C e analisados por TGA. A análise de TGA foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico (PerkinElmer STA6000), registrando simultaneamente medidas termogravimétricas (TG) e análises térmicas diferenciais (DTA). Os testes termogravimétricos das amostras (entre 3,5 e 4,5 mg) foram realizados de 30 a 995°C a uma taxa de aquecimento de 30°C min<sup>-1</sup>, em atmosfera oxidativa.

### 3.2.3. Análise de FTIR

Para a análise de FTIR os substratos foram igualmente secos em cadinhos de porcelana numa mufla por um período mínimo de 24 horas a uma temperatura 105°C. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos como uma média de 64 varreduras coletadas em uma resolução de 16 cm<sup>-1</sup> usando um espectrômetro ATR-FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS10), a faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras em pó foram colocadas no cristal ATR e compactadas usando um parafuso vertical ao plano para ser realizada a análise. As diferenças nos picos espectrais dos diferentes resíduos foram então avaliadas

## 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1. Caracterização química dos substratos

Na Tabela 6 estão descritas as caracterizações realizadas no substrato, inóculo e co-substratos utilizados no processo de DA. O CBW é o único substrato que possui um caráter ácido, com pH de 4,6. Os I e os demais co-substratos utilizados possuem uma neutralidade, auxiliando que o CBW a alcançar o pH ótimo (entre 6,5 e 7,5) para que o processo de DA ocorra de forma favorável. As águas CBW são ricas em compostos fenólicos-polifenólicos, o que as caracteriza como um efluente ácido, com um pH ácido entre os 4,5 e 5,5 [129] [130] [131]. O substrato de RA, possui o pH variável de acordo com os resíduos utilizados. O pH do EB não foi possível realizar a medição, no entanto de acordo com *Kozan e Avarenga* o pH varia entre 6,5 e 7,8 [132].

O substrato de CBW utilizado possui uma CQO de 7.060,0 mg/L. De acordo com a literatura o efluente de CBW apresenta CQO com valores bastante abrangentes, variando entre 2.600 e 12.600 mg/L [129] [133]. Estes valores estão dependentes da qualidade das pranchas, número de vezes que a água é reutilizada, localização do montado de sobreiro, entre outros fatores que podem alterar as características da matéria-prima.

De acordo com Pintor *et al.* e Gonçalves *et al.* a condutividade dos CBW variam entre 1.200 e 1.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [134] [135]. Ainda de acordo com Gonçalves *et al.* os sólidos totais dos efluentes estão na ordem dos 5.200 mg/L [135].

Ponce-Robles *et al.* utilizou nos seus ensaios os efluentes provenientes da planta associação das indústrias corticeiras de San Vicente de Alcântara. Apesar de ser de lotes diferentes os valores de pH (5,0) e condutividade (1684  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) estão relativamente próximos. Os autores caracterizaram a quantidade de polifenóis presentes no efluente, sendo na ordem dos 455 mg/L. Apesar de não ser feita a caracterização dos polifenóis totais no efluente utilizado para a DA, devido as semelhanças é possível assumir que os valores estão próximos.

**Tabela 6:** Caracterização do substrato, inóculo e co-substratos utilizados.

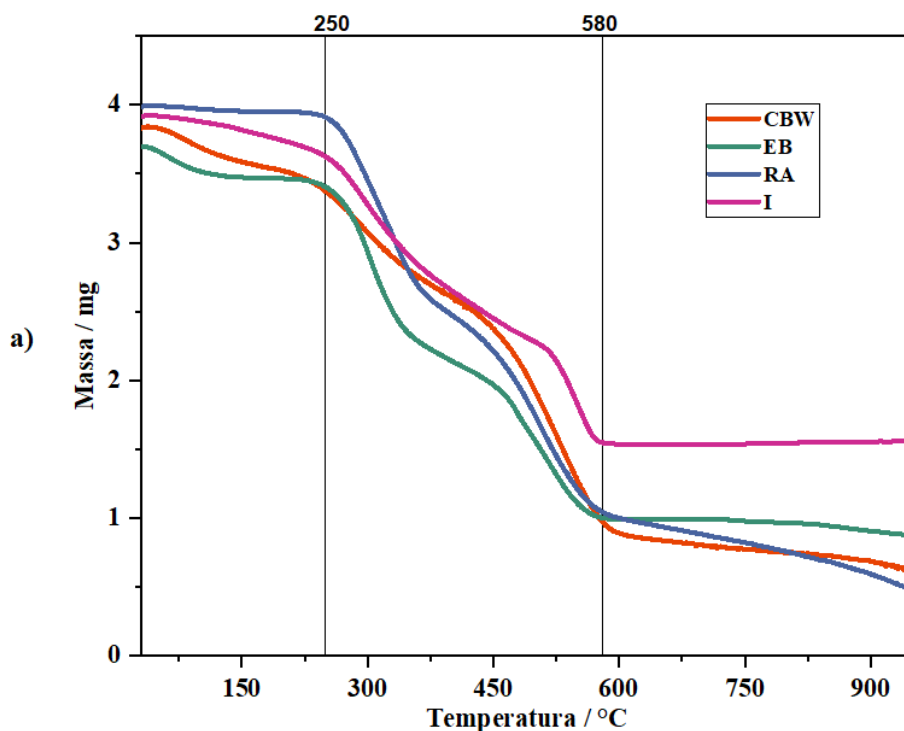
Parâmetro	Unidade	CBW	I	RA	EB
pH	-	4,6	6,7	6	>>
Sólidos dissolvidos	mg/L	740	2.840	4.440	>>
Condutividade	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1.480	5.770	8.910	>>
C	(%)	44,17	35,08	46,29	39,56
H	(%)	6,03	6,06	6,43	5,91
N	(%)	3,7	7,52	4,79	3,44
S	(%)	0	0	0	0
O	(%)	29,96	11,42	28,74	27,31
Relação C/N	-	12,06	4,66	9,66	11,51
CQO	mg/L	7.060	1.639,5	82.975	84.475
Sólidos totais	mg/L	8.375	14.525	79.575	187.250
Sólidos totais	(%)	0,87	2	6,9	27,96
Sólidos voláteis	mg/L ST	6.875	9.500	68.925	136.600
Sólidos voláteis	(% ST)	82,09	65,43	86,6	72,9

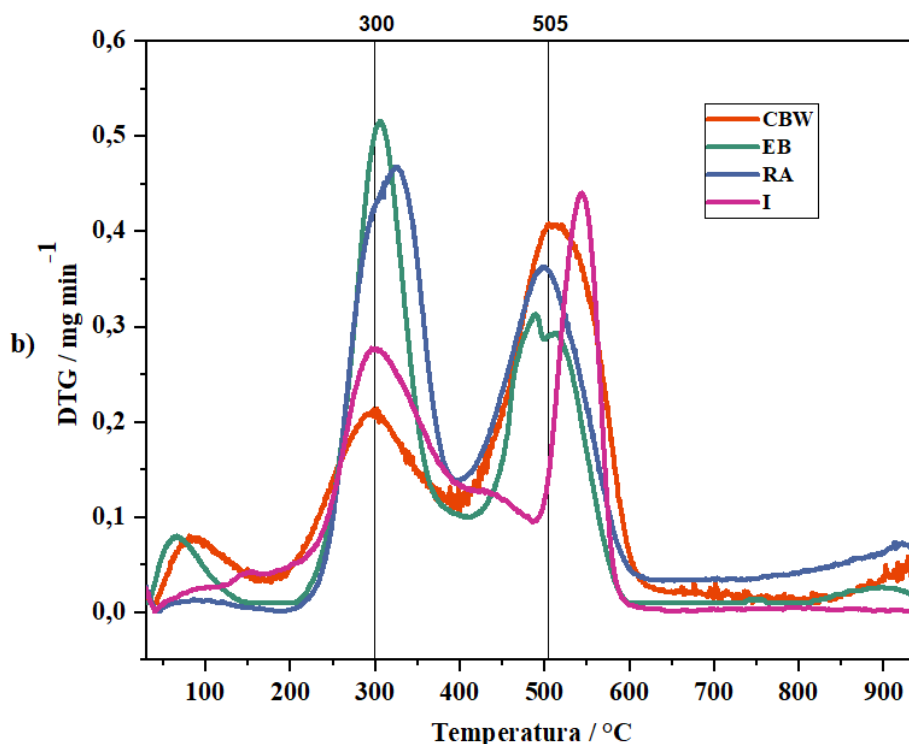
O esterco bovino possui alta CQO e quantidade elevada de sólidos totais, de acordo com Sousa et al. estes valores estão muito próximos, na ordem dos 84.000 mg/L de CQO e 110.000 mg/L de ST [136].

As características dos resíduos alimentares são muito variáveis de acordo com os componentes que estão incluídos nos resíduos. Estas variações dificultam a comparação com trabalhos realizados por outros autores.

### 3.3.2. Análise termogravimétrica e espectroscópica

As curvas de perda de massa em função da temperatura, para o substrato utilizado e os diferentes co-substratos estão descritas na Figura 10 a e na b estão apresentadas as análises térmicas diferenciais.





**Figura 10:** Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) dos CBW, I, EC e RA.

Os perfis termogravimétricos das diferentes amostras são semelhantes. Até aos 200°C ocorre a perda de humidade que ainda possa existir, apesar de as amostras terem sido secas. A degradação da matéria orgânica existente ocorre aproximadamente entre os 300 e 600°C. Em todas as amostras é possível verificar a grande perda de massa para esta faixa de temperatura (cerca de 50 a 60% de massa). Em relação à CBW, o comportamento verificado corresponde à degradação térmica típica dos polímeros naturais que a constituem. A degradação da celulose ocorre entre os 200 e 400°C, inicialmente ocorre a decomposição da matéria orgânica com geração de material carbonizado, que finalmente é queimado entre os 350 a 480°C. A degradação da lignina ocorre entre os 110 e 590°C, com a degradação maior ocorrendo entre os 480 e 550°C [137].

As amostras da água da cortiça e do resíduo alimentar continuam perdendo pouca massa, evitando que seja notória a estabilidade da amostra, como acontece quando uma amostra chega às cinzas. Para as outras duas amostras, EB e I, é possível verificar que após os 600°C as amostras permanecem com massa quase que constante. Quando as perdas de massa nas amostras são praticamente constantes, são consideradas que as amostras chegaram às cinzas e não possui mais material para ser degradado.

No gráfico da análise térmica diferencial, podemos observar dois grandes picos, que estão relacionados com a velocidade em que ocorre a reação. Para o CBW e o I, onde a quantidade de matéria orgânica é menor, a reação de ambas as amostras tende a ocorrer lentamente menor. Para os RA e EB os picos são maiores, o que demonstra ter maior quantidade de matéria orgânica para ser degradada. É possível verificar que para o I e o CBW o pico a 300°C é bastante inferior ao pico de 505°C, o que indica que são

constituídos por matéria orgânica mais complexa e que a degradação ocorre em temperaturas mais elevadas.

A faixa de temperatura entre 150 e 300°C com o aparecimento de picos indica que possui matéria para que os microrganismos realizem a degradação [138]. Quando nesta faixa apresenta apenas um pico, pode ocorrer o encurtamento na produção de metano durante os testes BMP [139].

A técnica de espectroscopia do FTIR é uma ferramenta utilizada para identificar os principais grupos químicos que compõem a amostra. Neste trabalho esta tecnologia foi utilizada para verificar as diferenças entre o substrato, co-substratos e inóculo (Figura 11).

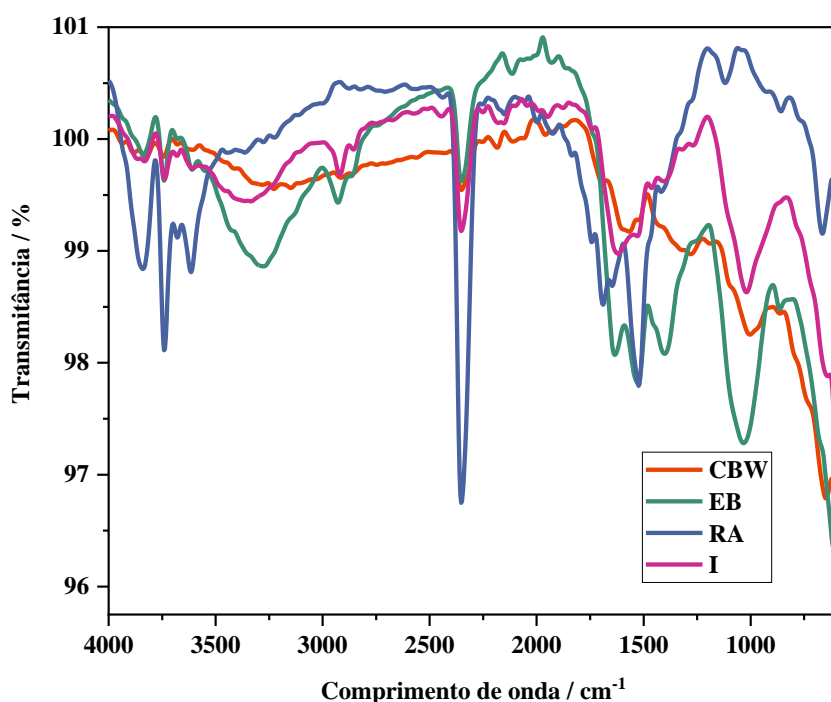


Figura 11: Análise de espectroscopia do FTIR.

As vibrações O-H são geralmente medidas entre os 3.600-3.200 [140], entretanto é possível notar estas vibrações entre 3.700 e 3.584  $\text{cm}^{-1}$  e corresponde ao alongamento OH, pertencente aos álcoois. Estas ligações possuem alta energia [141]. A banda entre 3.300 e 3.500  $\text{cm}^{-1}$ , encontrada principalmente no efluente da cortiça, corresponde as ligações do grupo -OH ou NH de amins primárias alifáticas e amins secundárias [142].

O pico entre 3.200 e 2.700  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao grupo OH, com aparência fraca [143]. No I é possível observar a banda entre 3.000 a 2.840  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda pode estar associada a alongamentos C-H, ao grupo dos alcanos [144] [143].

A região de vibração de 2.350 com característica forte, e de acordo com a literatura esta associada as ligações O=C=O [145] [143].

Foram encontrados em todas as amostras picos situados na banda entre 1.630 e 1.650  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com a literatura estão relacionados com os anéis aromáticos C=C, C=O de amidas, acetonas [146]. Sendo o pico corresponde aos RA's de maior impacto.

É possível notar uma banda situada entre 1.200 e 1.300  $\text{cm}^{-1}$  para o efluente da cortiça que é atribuídas as deformações OH e de alongamento de ligações C-O, indicando a presença de fenóis [146]. Já a banda entre 1.400 e 1.500  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída às deformações C-H de polissacarídeos, mas também a molécula de lignina [146].

Para as amostras de RA, são encontrados picos na banda entre os 1.000 e 1.100  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos a estiramentos de ligações C-O que são encontradas em polissacarídeos [147]. Para as amostras de CBW, EB e RA, são encontrados picos na banda entre os 1.070 e 1.030  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos ao alongamento S=O do sulfóxido [143].

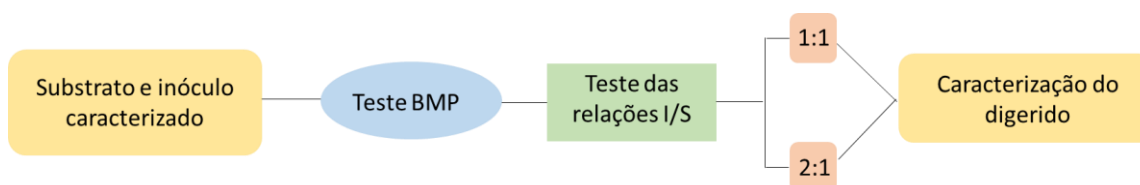
## **CAPÍTULO IV**

#### 4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO POTENCIAL DE BIOMETANO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA CORTICEIRA PARA DIFERENTES RELAÇÕES INÓCULO/SUBSTRATO (I/S)

Neste capítulo será estudado à escala laboratorial o processo de digestão anaeróbia, utilizando reatores de vidro com volume de 1000 mL em modo de operação descontínuo. Serão ensaiadas amostras de águas residuais da cortiça com duas relações I/S distintas (1:1, 2:1) de modo a avaliar a produção de biogás e biometano de cada um dos efluentes em condições normalizadas. Será também efetuada a modelação cinética da produção de biogás de modo a avaliar os padrões de degradação e biodegradabilidade dos efluentes.

##### 4.1. INTRODUÇÃO

Pretende-se realizar ensaios de digestão da cortiça com inóculo proveniente da estação de tratamento de águas residuais. O fluxograma das fases do processo está descrito na Figura 12.



**Figura 12:** Fluxograma do processo experimental para a DA.

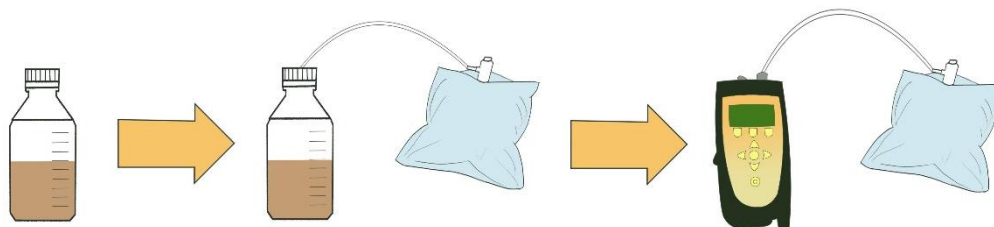
##### 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios de BMP foram realizados em frascos de vidro de 1.000 mL (Schott-Duran) com um volume de trabalho de 600 mL. Os reatores foram colocados em banho-maria a  $38\pm 1^{\circ}\text{C}$  (condições mesofílicas) e mantidos a temperatura constante [148]. A temperatura média dentro de cada um foi considerada cerca de  $35^{\circ}\text{C}$ . No início do processo, cada reator foi alimentado com quantidades adequadas de CBW e IC, com relações de I:S de 1:1 e 2:1. Posteriormente, os reatores foram “lavados” com um gás inerte por períodos de 1 minuto, antes de serem selados com discos de silicone com 5 mm de espessura e fechados com tampa roscada plástica, ambos da marca Schott Duran produzidos na Alemanha.

A produção de biogás foi medida indiretamente a partir da perda de massa dos reatores como detalhado por *Hafner et al.* [149]. A massa de cada reator foi determinada antes e após os períodos de produção de biogás. O biogás foi removido/coletado em sacos Tedlar, perfurando os discos de silicone com o auxílio de uma agulha hipodérmica até que a pressão/equilíbrio atmosférico fosse atingido.



O biogás coletado foi imediatamente caracterizado como um analisador de gases portátil (GasData GFM406), que permite medir as percentagens de volume de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO na mistura. As agitações dos frascos foram realizadas manualmente em horários regulares. A Figura 13 demonstra como foram realizados os testes de coleta de biogás e análise.



**Figura 13:** Fluxograma de funcionamento do processo BMP para a digestão do CBW.

A mistura foi realizada manualmente durante o período de incubação em horários regulares. O teste de BMP foi encerrado quando a produção de biogás cessou ou apresentou uma produção de biogás inferior a 0,5% da produção acumulada. Os valores apresentados foram expressos utilizando a temperatura e pressão padrão.

#### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes BMP para os diferentes rácios foram realizados em duplicado. As caracterizações do digerido de cada frasco estão apresentados na Tabela 7.

O pH dos digeridos encontram-se a cerca de 6,7, tanto para os diferentes rácios, quanto para o digestor com inóculo que foi utilizado para controle. Os sólidos dissolvidos para as misturas estudadas ficaram entre 1.700 e 2.100 mg/L. A relação C/N final nos reatores ficaram entre 7,7 e 8,7. A quantidade de sólidos finais para o rácio 1:1 é de 9.850,00 mg L<sup>-1</sup> e para o rácio de 2:1 a quantidade de sólidos é de 11625,00 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 7:** Caracterização dos digeridos dos diferentes rácios de I/S

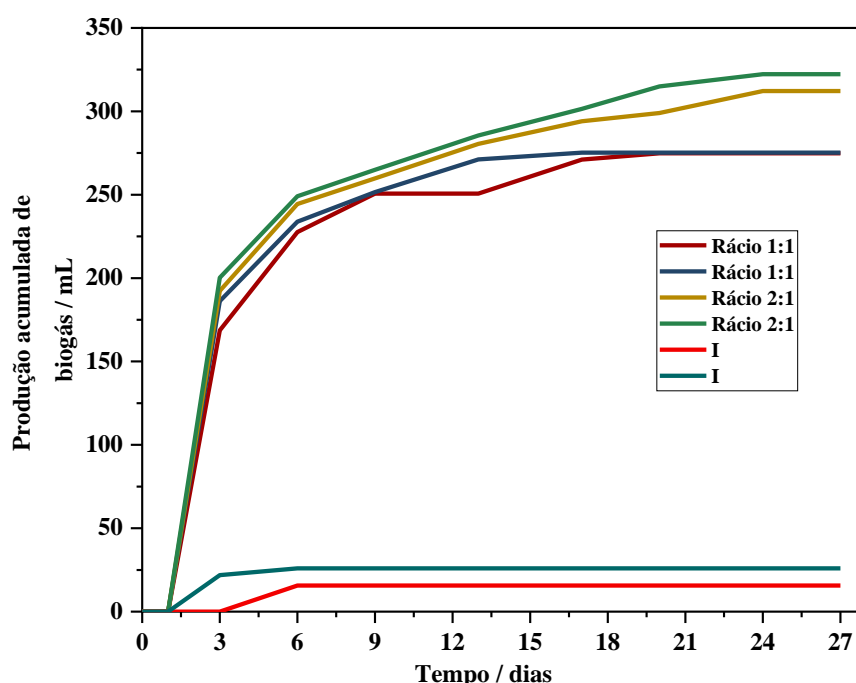
Parâmetro	Unidade	Rácio 1:1	Rácio 2:1	Inóculo
pH	-	6,7	6,7	6,65
Sólidos dissolvidos	mg/L	1.720,00	2.065,00	715,00
Condutividade	µS/cm	3.420,00	4.185,00	1.415,00
C	(%)	37,63	38,15	35,31
H	(%)	5,76	6,33	6,35
N	(%)	4,34	4,90	5,02
S	(%)	0	0	0
O	(%)	17,91	12,27	13,01
Relação C/N	-	8,68	7,79	7,03
CQO	mg/L	7.547,50	7.328,75	1.110,00
Sólidos totais	mg/L	9.850,00	11.625,00	5.900,00
Sólidos totais	(%)	0,99	1,18	0,60

Sólidos voláteis	mg/L ST	8.050,00	8.100,00	2.425,00
Sólidos voláteis	(% ST)	82,30	70,00	48,8

#### 4.3.1. Produção de biogás e biometano

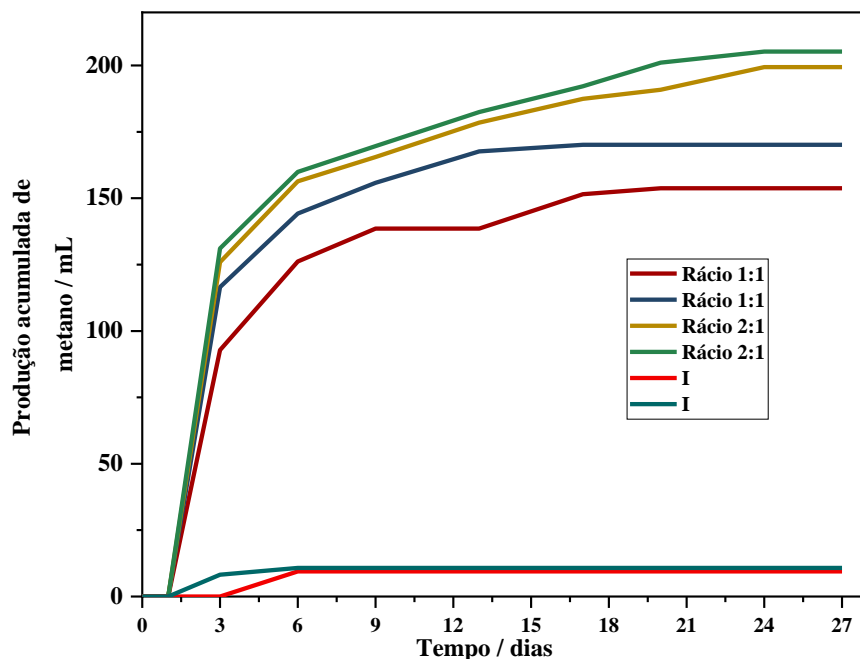
A produção acumulada de biogás pode ser observada na Figura 14, pode-se verificar que a produção iniciou logo nos primeiros dias. Os sólidos para ambos os rácios, foram reduzidos, sendo a produção de biogás derivada dos sólidos adicionados no reator.

Para cada rácio estudado, os ensaios foram realizados em duplicata. Para o rácio de 1:1 a produção de biogás foi de  $274,5 \pm 0,5$  mL e uma produção em relação aos sólidos voláteis adicionados de  $99,94 \pm 0,18$  mL gSVadd<sup>-1</sup>. Com relação ao rácio 2:1 a produção de biogás foi de  $317,43 \pm 7,48$  mL, e uma produção de  $155,60 \pm 3,67$  mL gSVadd<sup>-1</sup>. Comparado com a literatura esses valores são muito inferiores ao esperado. De acordo com *Weber et al.* a quantidade de biogás produzido está entre 550 e 650 mL gSVadd<sup>-1</sup> [150].



**Figura 14:** Acumulado de biogás para os ensaios de digestão de CBW.

Os volumes de produção de metano para o rácio de 1:1 é de  $161,95 \pm 11,60$  mL e para o rácio de 2:1 teve-se uma produção de  $202,35 \pm 4,15$  mL, estes valores podem ser observados na Figura 15. Os respetivos rendimentos de metano, calculados dividindo os volumes finais de produção de metano pelo peso dos SV adicionados nos reatores, temos  $58,89 \pm 4,22$  mL gSVadd<sup>-1</sup> e  $99,18 \pm 2,03$  mL gSVadd<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos na literatura para a produção de metano está entre 117,00 e 385,00 mL gSVadd<sup>-1</sup> de acordo com *Júnior et al.* [151], indicando que o processo de DA pode ser otimizado para aumentar a produção de metano.



**Figura 15:** Produção acumulada de metano para os ensaios de digestão dos CBW's.

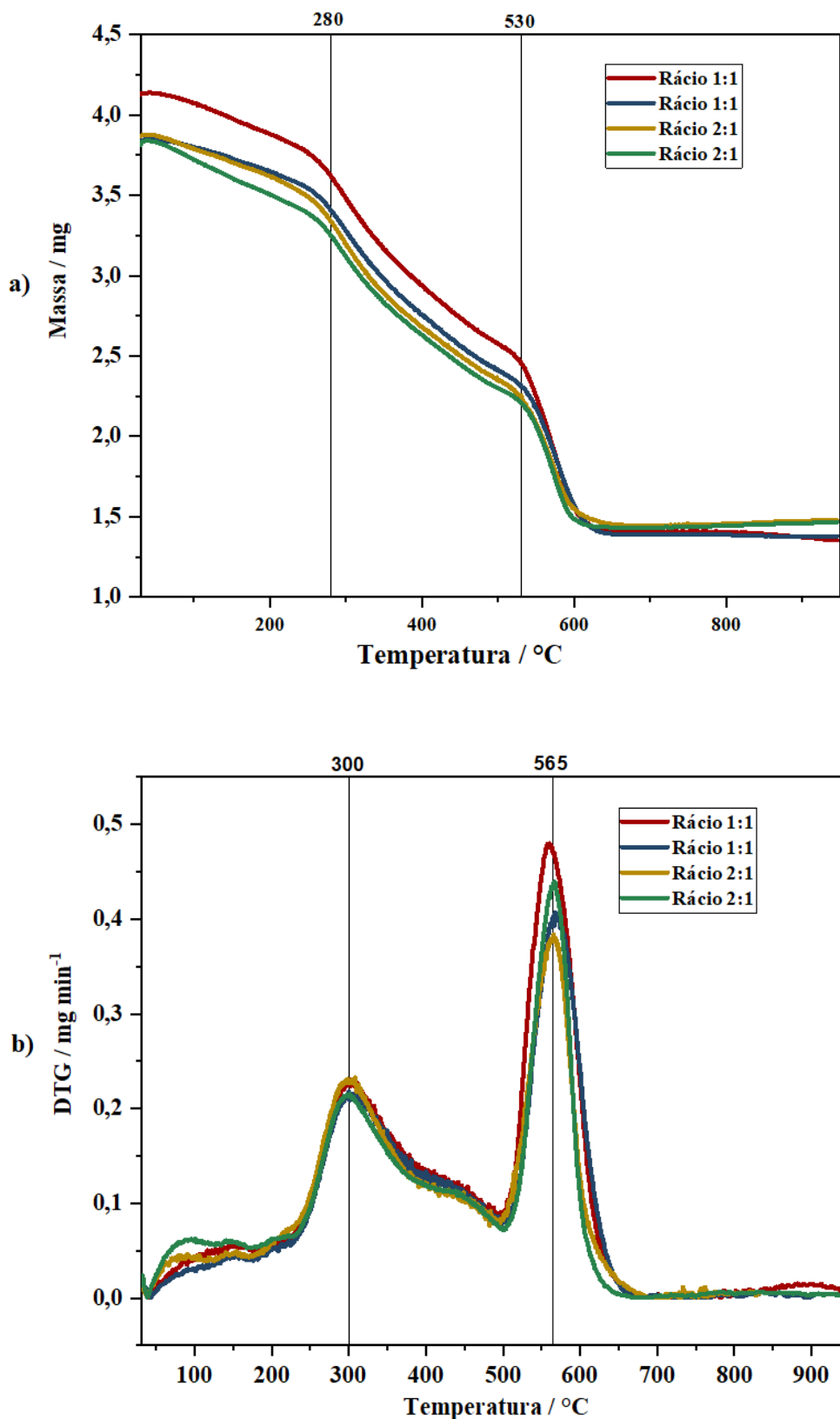
#### 4.3.2. Análise termogravimétrica

Os perfis de TGA e DTG para os digeridos dos ensaios BMP são apresentados na Figura 16. Desconsiderando o primeiro pico apresentado no TGA e DTG, encontrado entre os 50 e 150°C, que representa as reações de desidratação [152]. O perfil termogravimétrico pode ser dividido em duas etapas principais. A primeira grande etapa (a cerca de 280 °C) corresponde a materiais de fácil degradação, carboidratos e compostos semi-voláteis. A segunda (até aproximadamente 450°C) corresponde a polímeros orgânicos que já estavam presentes no material original ou são gerados a partir do processo. A perda de massa acima dos 450°C está relacionada com o material orgânico complexo [153]. A perda de peso registrada entre os 520 e 650°C estão relacionadas com a dissociação e decomposição de estruturas aromáticas e sistemas polinucleares de peso molecular elevado [154]. No processo de DA do CBW não foi detetada a redução nos picos correspondentes a compostos aromáticos.

Duas principais zonas são claramente identificadas na DTG. O primeiro pico associado a TGA é associado a liberação de água, em torno dos 100°C. O segundo pico é observado a 300°C e corresponde aos materiais facilmente oxidados. Já o terceiro pico na amostra a 550°C corresponde a lignina pode estar relacionado com a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos N que contribuem para reações térmicas a altas temperaturas [155].

Em nenhum dos ensaios da DTG são apresentadas reduções, se comparados com a Figura 10, na velocidade de massa conforme se aumenta a temperatura. O pico de 300°C aumenta a área de degradação dos materiais facilmente oxidados e reduzindo a área do

pico de 550°C. O segundo pico diminui à medida que a estabilização do processo ocorre [138], sendo verificado assim que o processo não alcançou uma estabilização.



**Figura 16:** Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) do digerido do processo de digestão.

O processo de DA de CBW não melhorou de forma a notar-se reduções nos picos de degradação da lignina, carboidratos e compostos semi-voláteis.

#### 4.3.3. Análise FTIR

As análises espectroscópicas dos digeridos estão apresentados na Figura 17. Comparando com a Figura 11 é possível verificar que os ensaios de DA do CBW com o IC apresentaram pequenas melhoras em relação ao CBW sem tratamento. Em estudo realizado por *Ponce-Robles et al.* com efluente proveniente da mesma estação de tratamento, os ensaios com POA apresentaram um aumento na quantidade de picos relativos aos polifenóis [114].

As vibrações na banda entre  $3750$  e  $3850\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com as ligações O-H [140], a transmitância não sofreu alterações em relação ao CBW bruto [144]. Em todos os digeridos é possível verificar que o pico na banda de  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente a ligações do grupo -OH e NH livres ou associados [142]. Esta banda sofreu alterações e encontra-se mais evidente, aproximando-se assim do digestato (IC) utilizado para iniciar o processo de DA. O processo de DA gerou um pico, de pouco impacto, na banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Domingos *et al.* o pico situado na banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico de  $\text{CH}_2$  [156] e também ligações C-H.

A região de vibração entre  $2300$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$  de estiramento é muito intensa e de acordo com a literatura corresponde as vibrações das moléculas de  $\text{CO}_2$  [145] [143], continuando com a transmitância a cerca de 97%. O pico entre  $1630$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionados com os anéis aromáticos C=C, C=O de amidas e acetonas [146], encontram-se presentes nos efluentes tratado, a média entre as repetições demonstra que não teve alterações em relação ao efluente bruto.

A banda entre  $1200$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  para as deformações OH e alongamentos de ligações C-O [146] [143], este pico indica a presença de fenóis e é possível verificar que no efluente pós DA este pico já não é visível, como é visível no CBW bruto. Foram encontrados picos na banda entre os  $1000$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídos a estiramentos de ligações de C-O [147].

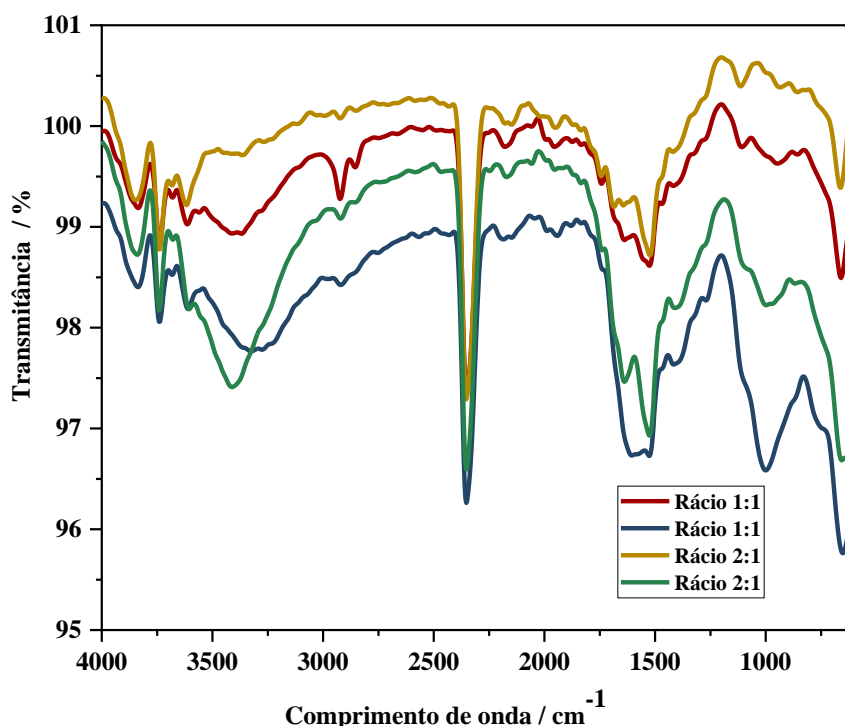


Figura 17: Análise de espectroscopia do FTIR do digerido do processo de digestão.

#### 4.4. CONCLUSÃO

O processo de DA do CBW com o IC é uma alternativa para a estabilização e aproveitamento energético da cortiça. O processo de DA auxilia no aumento do pH final do digestato, tendo o efluente final um pH de 6,7 para todos os rácios estudados.

A quantidades de ST no efluente final tiveram reduções de 13,97% e 6,81% em relação aos valores iniciais para os rácios de 1:1 e 2:1, respetivamente. Apesar de não ser um processo eficiente para o tratamento dos efluentes, foi possível realizar o aproveitamento energético presente no efluente, sem alterar as suas características relacionadas a compostos aromáticos. Os compostos fenólicos foram quebrados durante o processo de DA.

Os ensaios de TGA, demonstraram que é possível realizar a degradação de compostos, o aumento da área do pico do primeiro demonstra que é possível degradar os compostos facilmente oxidáveis. E o segundo pico, que corresponde aos compostos aromáticos, hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos nitrogenados, apresentou uma pequena redução comparado com os efluentes brutos.

No FTIR é possível verificar que o processo de DA é uma alternativa para a quebra das moléculas de fenóis presente no efluente. Esta redução dos fenóis auxilia no aumento do pH do digestato final.

Os ensaios demonstraram que o processo de DA do efluente de cozedura de cortiça com o digestato da ETAR de Castelo Branco, pode ser uma alternativa viável para o

aproveitamento energético deste efluente e auxiliar na estabilização do efluente. O processo de DA reduz significativamente os fenóis presentes no efluente, tornando-o um efluente com maiores probabilidades de ser facilmente tratado.

Como constatada a possibilidade de se valorizar energeticamente, uma otimização do processo para conseguir se obter maiores quantidades de produção de biometano torna-se viável. O rácio de I/S de 2:1 demonstrou que os melhores resultados para a produção acumulada de biogás e metano, sendo de  $202,35 \pm 4,15$  mL e um volume acumulado em relação aos SV de  $99,18 \pm 2,03$  mL gSV<sub>add</sub><sup>-1</sup>.

## **CAPÍTULO V**



## 5. CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DA CORTIÇA COM RESÍDUOS ALIMENTARES E ESTERCO BOVINO: INFLUÊNCIA DOS RÁCIOS DE MISTURA

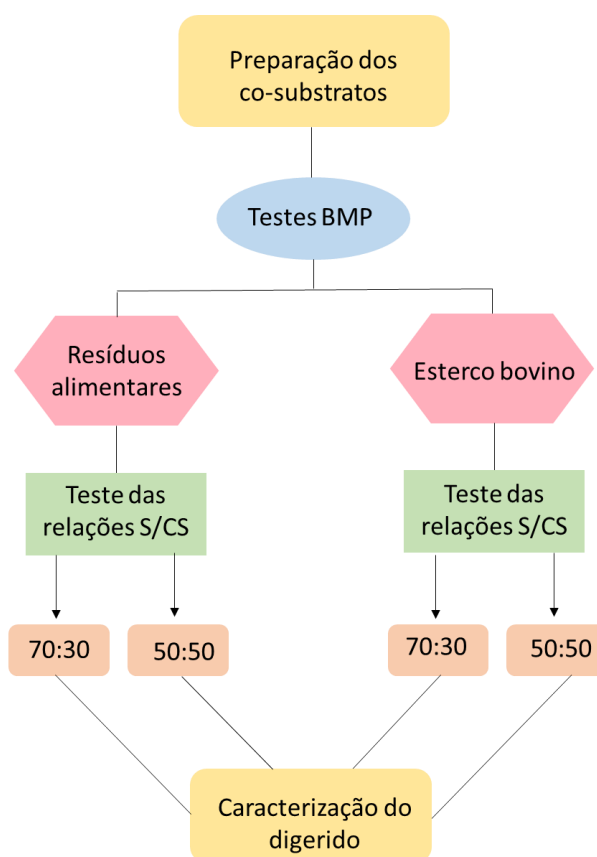
*Os ensaios desenvolvidos no capítulo anterior apresentaram potenciais limitados de produção de biometano. Esta limitação está associada à presença de compostos de difícil degradação biológica. Neste sentido, neste capítulo, irá utilizar-se a digestão simultânea de substratos complementares como forma de intensificação do processo. O estudo foi realizado à escala laboratorial, com o objetivo de avaliar a influencia de vários rácios de mistura na performance do processo de produção de biogás. Será efetuado ainda um estudo cinético e do nível de biodegradação do efluente da cortiça por FTIR e TGA.*

### 5.1. INTRODUÇÃO

A codigestão de diferentes materiais pode melhorar o processo de DA devido ao melhor equilíbrio de carbono e nutrientes [157] [158]. A digestão de mais de um substrato no mesmo digestor pode estabelecer sinergismos positivos e os nutrientes adicionados podem apoiar o crescimento microbiano [25]. Assim, a co-digestão de substratos orgânicos tem sido alvo de grande atenção por parte de vários investigadores.

Durante a codigestão em regime mesofílico de resíduos de aves e resíduos alimentares em um reator de tanque agitado contínuo, *Callaghan et al.* [159] descobriram que o aumento da percentagem de RA de 20% para 50% aumentou o rendimento de metano de 230 mL gSVadd<sup>-1</sup> para 450 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Outros autores como *Misi e Forster* [160] constaram que a codigestão em condições mesofílicas de EB com melaço teve uma produção de 230 mL gSVadd<sup>-1</sup>.

Com base nos estudos da literatura o processo de codigestão anaeróbia do CBW foi realizado com os RA e EB. A Figura 18 apresenta como foram realizados os ensaios. As composições foram feitas com base nos ensaios realizados somente com o CBW, onde a relação I/S de 2:1 apresentou melhores resultados. A parte relacionada com o substrato foi então feita a duas composições de 70:30 e 50:50 para CBW/RA e CBW/EB.



**Figura 18:** Fluxograma do processo de codigestão do CBW.

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

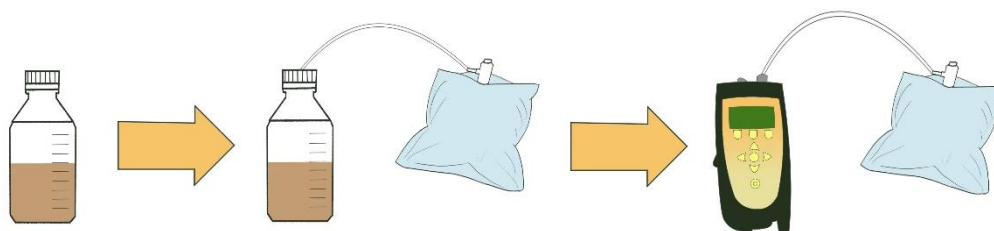
### 5.2.1. Descrição do teste

Os ensaios de BMP foram realizados em frascos de vidro de 1.000 mL (Schott-Duran) com um volume de trabalho de 600 mL. Os reatores foram colocados em banho-maria a  $38 \pm 1^\circ\text{C}$  (condições mesofílicas) e mantidos a temperatura constante [148]. A temperatura média dentro de cada um foi considerada cerca de  $35^\circ\text{C}$ . No início do processo, cada reator foi alimentado com quantidades adequadas de CBW, IC, RA ou EB. Posteriormente, os reatores foram “lavados” com um gás inerte por períodos de 1 minuto, antes de serem selados com discos de silicone com 5 mm de espessura e fechados com tampa roscada plástica, ambos da marca Schott Duran produzidos na Alemanha.

A produção de biogás foi medida indiretamente a partir da perda de massa dos reatores como detalhado por *Hafner et al.* [149]. A massa de cada reator foi determinada antes e após os períodos de produção de biogás. O biogás foi removido/coletado em sacos Tedlar, perfurando os discos de silicone com o auxílio de uma agulha hipodérmica até que a pressão/equilíbrio atmosférico fosse atingido.

O biogás coletado foi imediatamente caracterizado como um analisador de gases portátil (GasData GFM406), que permite medir as percentagens de volume de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  na mistura. As agitações dos frascos foram realizadas manualmente em

horários regulares. A Figura 19 demonstra como foram realizados os testes de coleta de biogás e análise.



**Figura 19:** Fluxograma de funcionamento do processo BMP para a codigestão do CBW com os RA e EB.

A agitação dos reatores foi realizada manualmente durante o período de incubação em horários regulares. O teste de BMP foi terminado quando a produção de biogás cessou ou apresentou uma produção de biogás inferior a 0,5% da produção acumulada. Os valores apresentados foram expressos utilizando a temperatura e pressão padrão.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de BMP para a codigestão do CBW com RA e EB, assim como as caracterizações do digerido estão apresentados na Tabela 8. Para os testes de codigestão foram utilizados os ensaios realizados anteriormente, o rácio de 2:1 foi utilizado nos ensaios. Com a determinação do rácio inicial, a parte do substrato foi então testado em duas proporções diferentes 70:30 e 50:50 para CBW:RA e CBW:EB.

Os ensaios utilizando CBW e RA, os digeridos finais, mantiveram o pH entre 7,3 e 6,0 para os rácios de 70:30 e 50:50 respetivamente. Os efluentes finais tiveram uma redução de 60,82% e 56,76% relativos aos sólidos totais presentes no digerido.

Os testes BMP utilizando CBW em codigestão com EB, é possível verificar a estabilidade relativa ao pH para ambas as proporções estudadas, sendo o pH a cerca de 7,0. Os sólidos totais presentes nos efluentes finais tiveram remoções de 20,37% e 49,49% para 70:30 e 50:50 respetivamente.

**Tabela 8:** Caracterização dos digeridos do processo de codigestão.

Parâmetro	Unidade	CBW:RA / 70:30	CBW:RA / 50:50	CBW:EB / 70:30	CBW:EB / 50:50
pH	-	7,3	6,0	7,0	7,1
Sólidos dissolvidos	mg/L	4.440,00	4.650,00	>>	>>
Condutividade	μS/cm	8.890,00	9.220,00	>>	>>
C	(%)	35,24	39,45	35,71	35,58
H	(%)	6,86	7,36	6,06	6,39
N	(%)	6,53	6,00	4,77	5,26

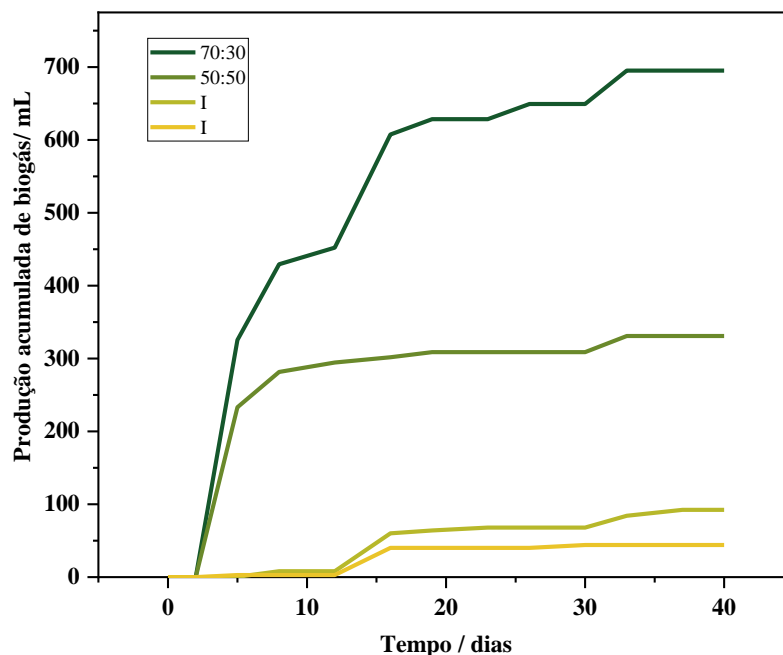
S	(%)	0	0	0	0
O	(%)	4,73	14,88	15,97	15,00
Relação C/N	-	5,4	5,68	7,49	7,34
CQO	mg/L	2147,5	8.053,75	19.982,50	15.945,00
Sólidos totais	mg/L	11.650,00	19.000,00	27.200,00	49.400,00
Sólidos totais	(%)	1,33	2,17	3,46	5,51
Sólidos voláteis	mg/L ST	5.600,00	10.450,00	17.700,00	33.600,00
Sólidos voláteis	(% ST)	48,08	55,02	65,01	68,00

### 5.3.1. Produção de biogás e biometano

#### 5.3.1.1. Resíduos alimentares

Os resíduos alimentares possuem a característica de possuir uma biodegradabilidade boa. Para que tenha um bom desempenho com relação à degradação da matéria orgânica, o sistema necessita de nutrientes e sais minerais de forma suficientes para que ocorra o desenvolvimento correto dos microrganismos. As inibições podem ocorrer ao se digerir grandes quantidades de resíduos alimentares por longos períodos de operação. As razões para a ocorrência de inibição, estão relacionados com o desbalanceamento de nutrientes durante o processo de fermentação. A insuficiência de elementos (zinco, ferro, molibdênio, entre outros) e com micronutrientes (sódio, potássio, entre outros) em excesso [161]. Para evitar problemas provenientes de inibição, diversos autores sugerem que seja utilizado os RA com dois ou mais substratos no processo para que se consiga realizar um melhor aproveitamento com as misturas. Os substratos devem vir a compensar as carências nutricionais que os RA tenham, além de vir a auxiliar no crescimento dos microrganismos [162] [163] [164].

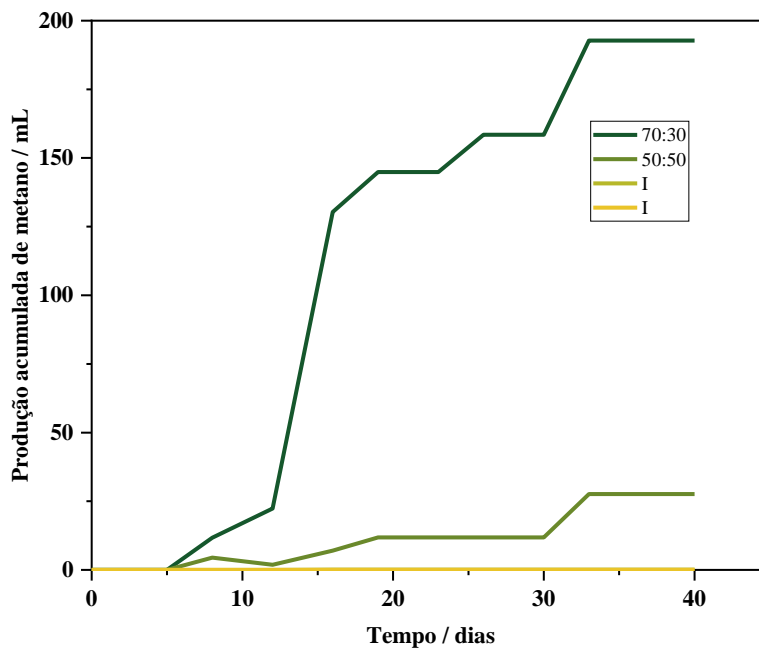
Para os testes realizados, o acumulado de biogás para os ensaios com ambas as misturas (70:30 e 50:50) pode ser visto na Figura 20. Para o rácio de 70:30 de CBW:RA, a produção de biogás foi de 695,12 mL e a produção específica em relação aos SV de 101,04 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Para o rácio de 50:50 de CBW:RA a produção acumulada de biogás foi de 330,83 mL e a produção em relação aos SV de 32,98 mL gSVadd<sup>-1</sup>. É possível notar que a produção de biogás para o segundo teste foi inferior, indicando que pode ter ocorrido uma inibição, como citado anteriormente.



**Figura 20:** Produção de biogás acumulada para o processo de codigestão com CBW e RA.

Na Figura 21 tem-se o acumulado de metano durante os 40 dias do teste BMP. Quando comparado com os ensaios realizados no capítulo anterior é possível verificar que os RA não são viáveis para utilizar como co-substrato para a DA do CBW.

O volume acumulado de produção de metano para o teste de CBW:RA com o rácio de 70:30 foi de 192,73 mL e 28,02 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Para o rácio de 50:50 o acumulado de metano foi de 27,61 mL e 2,71 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Estes valores demonstram a inibição do processo e a inviabilidade da codigestão com RA.

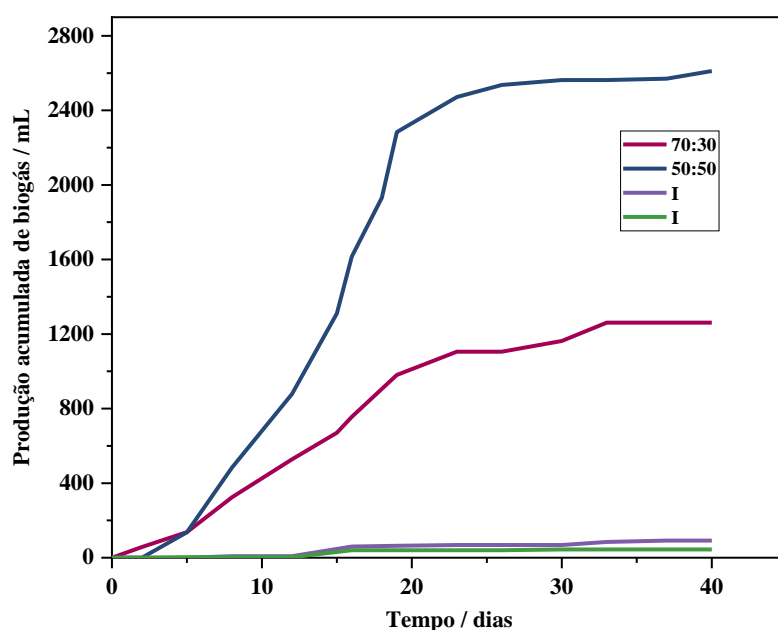


**Figura 21:** Produção acumulada de metano para o processo de codigestão com CBW e RA.

### 5.3.1.2. Esterco bovino

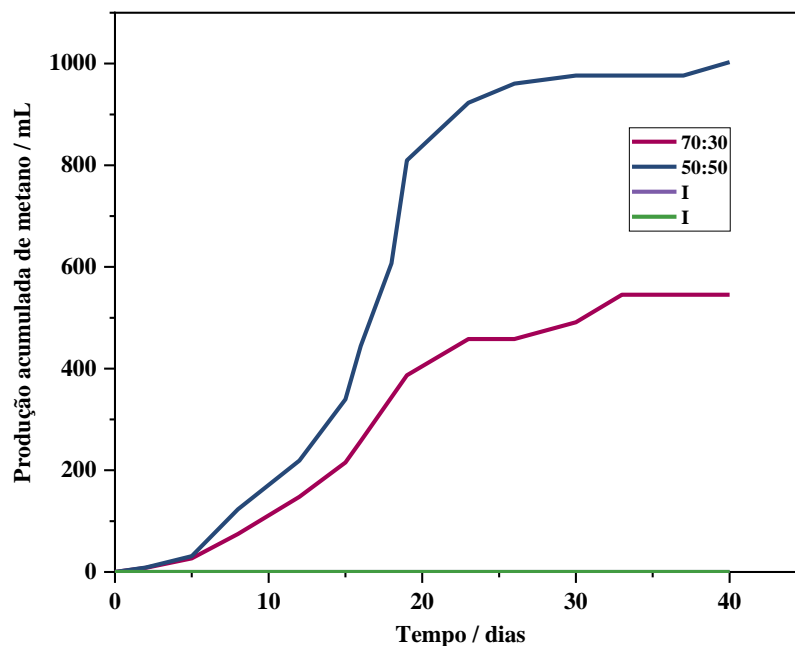
Os dejetos bovinos são utilizados como fertilizante nos campos, no entanto a deposição deste material sem a realização de um pré-tratamento aumenta o potencial de contaminação e coloca em risco a saúde dos animais [165]. A utilização de tratamentos que visem reduzir os contaminantes é de fundamental importância para a produção de fertilizantes provenientes deste tipo de resíduo [166]. A utilização de EB em digestores anaeróbios é uma alternativa para potencializar um efluente com baixo potencial de produção de metano. A codigestão pode aumentar a produção de biogás em aproximadamente 44% [167].

Na Figura 22, apresentam-se os volumes acumulados de biogás para os testes BMP de codigestão de CBW:EB nos raios 70:30 e 50:50 com a duração de 40 dias. Para os testes de raios 70:30 a produção acumulada de biogás foi de 1261,15 mL e uma produção acumulada em relação aos SV de 372,76 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Já para o raios 50:50 a produção de biogás acumulada foi superior a 107% em relação ao ensaio com raios 70:30. O acumulado biogás foi de 2611,23 mL com um acumulado em relação aos SV de 533,99 mL gSVadd<sup>-1</sup>.



**Figura 22:** Produção acumulada de biogás para o processo de codigestão da CBW e EB.

Os testes BMP demonstraram que a codigestão de CBW com EB aumentou o potencial de produção de biogás e o volume de metano. Para o raios 70:30 a produção acumulada de metano foi de 545,2 mL e o acumulado em relação a quantidade de SV foi de 143,84 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Para o raios 50:50 o acumulado de metano foi de 1.002,91 mL e 205,15 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Os valores de acumulado de metano pode ser visto na Figura 23.



**Figura 23:** Produção acumulada de metano para o processo de codigestão da CBW e EB.

### 5.3.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 24 a e b estão apresentados os perfis termogravimétrico e de análise térmica diferencial para os digeridos dos ensaios com CBW:RA e CBW:EB para os diferentes rácios.

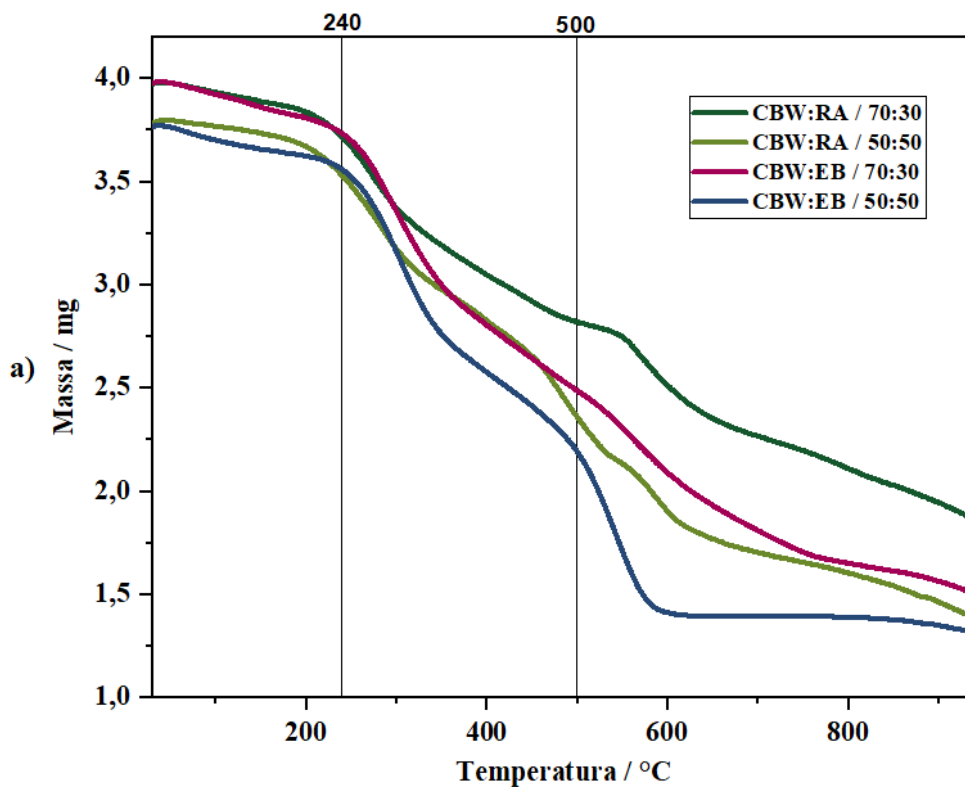
O primeiro estágio de perda de massa no TGA é praticamente imperceptível se comparado com os gráficos já apresentados. Esse primeiro pico é exotérmico e pode ser atribuído a combustão térmica de polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e desidratação de estruturas alifáticas [155]. A transformação e diminuição da concentração dessas substâncias durante a digestão causam um deslocamento do pico no DTG em direção a temperaturas mais baixas e uma diminuição da intensidade, o que indica que a disponibilidade de materiais para a degradação dos microrganismos está reduzindo [138].

De acordo com *Gómez et al.* o pico na DTG próximo aos 300°C corresponde aos materiais de fácil oxidação e este pico é inversamente proporcional ao pico próximo dos 550°C. O pico de maior temperatura diminui à medida que o processo alcança a estabilização [138]. Para todos os ensaios o pico em torno dos 480 a 580°C reduziu e por consequência o pico a cerca de 280 a 310°C aumentou. O teste de CBW:EB para o rácio de 50:50, foi o que menor apresentou estabilidade no fim do processo. Os demais permaneceram muito próximos.

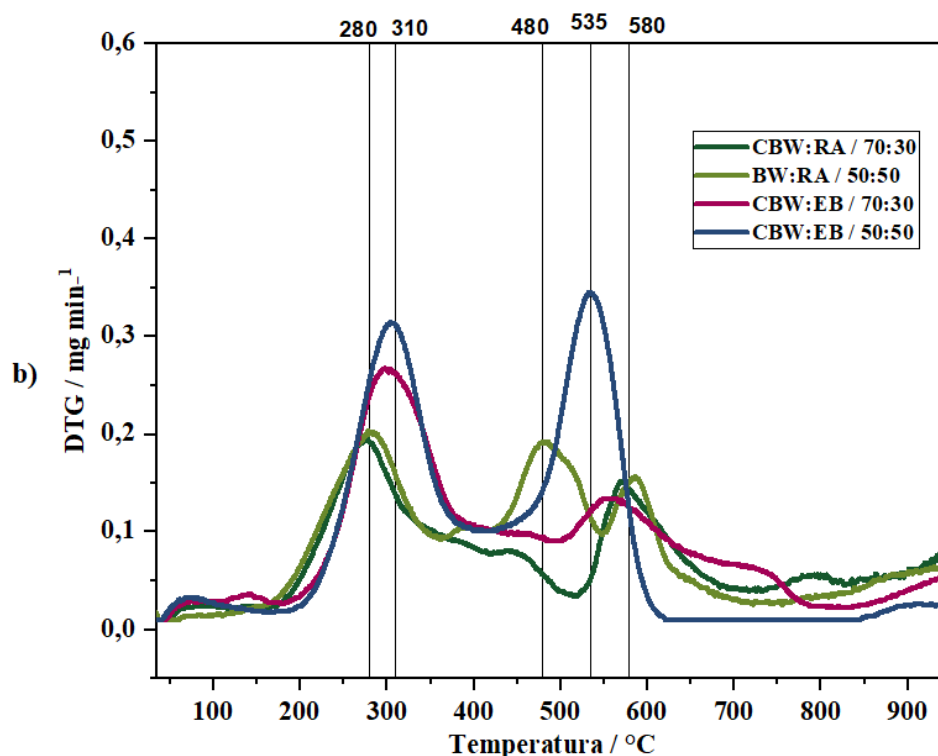
O pico entre os 450 e 550°C representam a oxidação das estruturas aromáticas e os compostos orgânicos com grande estabilidade térmica [154]. O rácio 70:30 para CBW:EB foi o digerido que teve melhor desempenho na degradação dos compostos. Comparando com os testes de 2:1 de CBW, onde a intensidade do pico na DTG a 550°C é quase o dobro do obtido neste ensaio. Demonstrando assim que a codigestão com o EB em rácios

de 70:30 torna o processo de DA do CBW mais eficaz para o tratamento do efluente e degradação de compostos difíceis.

Para os testes com RA é possível verificar que mesmo ocorrendo uma inibição na produção de biogás e biometano, os resultados demonstram uma estabilização do processo. Assim como nos ensaios com EB, os valores de pico para a degradação dos compostos no rácio de 70:30 também é mais eficiente.







**Figura 24:** Análise termogravimétrica (a) e análise térmica diferencial (b) do digerido do processo de codigestão.

### 5.3.3. Análise FTIR

Na Figura 25 estão apresentadas as análises espectroscópicas dos digeridos para os testes de codigestão do CBW com RA e EB. Comparando com os ensaios realizados no capítulo anterior, é notável que em todos os testes os picos do FTIR são menores.

As vibrações na banda entre  $3.750$  e  $3.850\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com as ligações O-H [140], a transmitância foi reduzida, demonstrando que os compostos foram degradados. Em todos os digeridos é possível verificar que o pico na banda de  $3.400\text{ cm}^{-1}$  correspondente a ligações do grupo -OH e NH livres ou associados [142]. Esta banda sofreu alterações e encontra-se mais evidente, aproximando-se assim do digestato (IC) utilizado para iniciar o processo de DA, demonstrando a estabilização do efluente.

O processo de DA gerou um pico, de pouco impacto, na banda de  $2.900\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Domingos et al., o pico situado na banda de  $2.900\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento de ligações C-H dos alcanos [144] [156]. A região de vibração entre  $2.300$  e  $2.400\text{ cm}^{-1}$  de estiramento, de acordo com a literatura, corresponde as vibrações das moléculas de  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  [145]. Este pico nos demais ensaios aparece intenso, o que comparando com os digeridos da codigestão demonstra a degradação quase que total dos compostos para os ensaios de CBW:RA e para o ensaio de CBW:EB para o rácio 70:30.

O pico entre  $1.630$  e  $1.650\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado com os anéis aromáticos  $\text{C}=\text{C}$ , [146] corresponde também aos alcenos conjugados, cíclicos, acenota  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada e a

ligações NH das aminas [143]. No ensaio de CBW:EB para o rácio 50:50 não ocorreu uma redução destes compostos; já para os outros testes esses compostos foram degradados quase que por completo.

A banda entre 1.200 e 1.300  $\text{cm}^{-1}$  para as deformações OH e alongamentos de ligações C-O [146] indica a presença de fenóis. É possível verificar que no efluente pós codigestão este pico já não é visível, embora estivesse presente no CBW bruto. Foram encontrados picos na banda entre os 1.000 e 1.100  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos a estiramentos de ligações de C-O [147], os quais também se reduziram para os ensaios de CBW:RA e para o ensaio de CBW:EB para o rácio de 70:30.

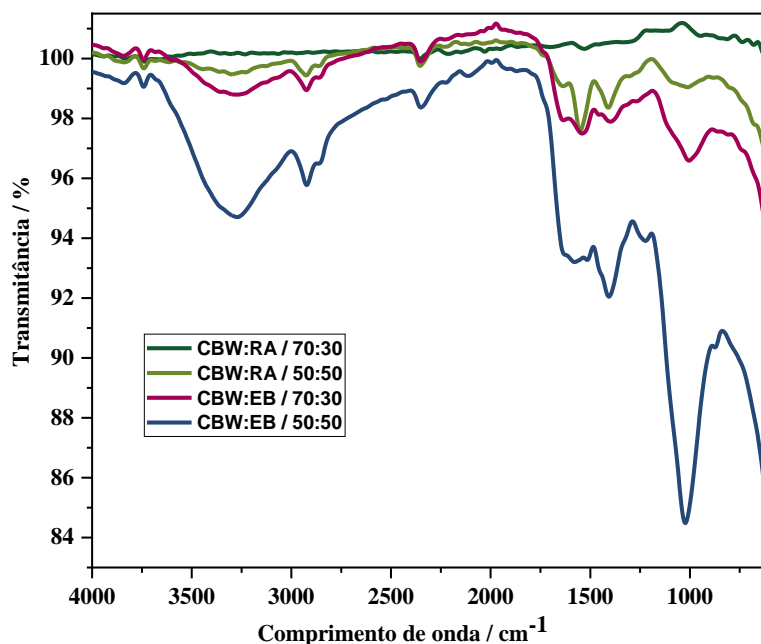


Figura 25: Análise de espectroscopia do FTIR do digerido do processo de codigestão.

#### 5.4. CONCLUSÃO

Os testes BMP de codigestão demonstraram que a utilização de co-substratos de RA aumentou a produção de biogás em relação aos ensaios de digestão de CBW. Analisando a quantidade de metano produzido, para o rácio de 70:30 a produção acumulada de metano teve uma variação de  $\pm 6,80$  mL. Esta variação aumenta muito em relação ao SV, sendo de 50,31 mL  $\text{gSVadd}^{-1}$ . O rácio de 50:50 de CBW:RA a quantidade de SV adicionado causou uma inibição na produção de metano, sendo de 2,71 mL  $\text{gSVadd}^{-1}$ . A utilização de RA como co-substrato para a valorização energética do CBW não é uma vantagem. Com relação ao tratamento do efluente, a utilização de RA é importante pois auxilia na degradação de compostos complexos.

Para os testes BMP de codigestão de CBW com o EB, verificaram-se valores de produção de biogás muito superiores, tendo um aumento de 1.058,80 mL ou seja 623% a mais que a DA do efluente da cortiça para o rácio 70:30. Com relação a produção de metano a codigestão apresentou valores de 143,84 mL  $\text{gSVadd}^{-1}$ . Para o rácio de 50:50 o

acumulado de metano foi duas vezes superior ao outro rácio e a produção de metano em relação ao SV foi de 205,00 mL gSVadd<sup>-1</sup>.

A estabilização do efluente de CBW foi melhorada com a adição de EB para o processo de codigestão. As análises de TGA, DTG e FTIR demonstraram que a utilização de CBW:EB a um rácio de 70:30 apresentou melhores condições de tratamento. A produção de metano foi inferior, porém o digestato foi estabilizado e está muito próximo do IC utilizado durante os testes.

## **CAPÍTULO VI**

## 6. AVALIAÇÃO ECONÓMICA

*Neste capítulo será realizado um estudo de uma avaliação económica para um processo de digestão anaeróbia para a valorização energética e tratamento do efluente da cortiça. A avaliação económica foi realizada com base nos ensaios realizados nos capítulos 4 e 5. O teste com melhores resultados em relação à produção de biogás/biometano e estabilização do efluente final, foi utilizado para fazer o fluxograma do processo e realizar a avaliação económica.*

### 6.1. INTRODUÇÃO

A DA utilizando efluentes industriais com alta carga orgânica para a geração de biogás, requer a construção de um digestor com um sistema de armazenamento e utilização do biogás [168].

A avaliação económica para centrais de biogás de média/larga escala requiere a avaliação da produção de combustível e biofertilizantes de maneira a permitir uma comparação entre o valor bruto da produção com os custos envolvidos na construção e operação da central. É importante ainda incluir custos periódicos para a manutenção dos equipamentos. Custos envolvidos na contratação de operadores e materiais necessários para gerenciar e manter a central devem também ser considerados. Desta maneira, é possível chegar a uma relação de custo-benefício e tempo de retorno do investimento envolvido, podendo ser realizada a avaliação da viabilidade de instalação de uma unidade [169].

A utilização e produção de biogás geram benefícios económicos e benefícios sociais. O benefício direto da utilização do biogás como combustível, em vez da utilização de lenha e carvão, está relacionado com a redução das despesas com combustíveis. Outro benefício direto da utilização da DA, está relacionado com a fermentação da biomassa e geração de biofertilizantes, que podem ser vendidos, aumentando assim o benefício direto para os agricultores. Os benefícios indiretos são variados e desempenham papéis importantes no desenvolvimento da indústria do biogás. Como exemplo de benefício indireto pode-se citar a utilização como alimento para a criação de peixes, cogumelos e ainda ser utilizado como forragem proteica para as aves [169].

Com base nos ensaios realizados nos capítulos 4 e 5, pretende-se realizar uma avaliação económica para o aproveitamento do biometano com vista à sua injeção na rede de gás natural. O melhor resultado obtido nos ensaios de digestão de CBW e IC é para o I/S de rácio 2:1. Por sua vez, os ensaios de codigestão da cortiça com esterco bovino, apresentaram melhores resultados para o rácio 70:30.

A maior indústria corticeira de Portugal, a Amorim, produz 266 mil m<sup>3</sup>/ano de efluente [170]. Para o estudo da avaliação económica, foi considerada uma empresa com volume de produção 10 vezes menor que a Amorim.

#### 6.1.1. Sistema de aquecimento

Como referido anteriormente o digestor anaeróbio necessita de temperaturas de no mínimo 35°C, sendo de extrema importância que estas sejam constantes para o melhor funcionamento do processo. Para evitar que as variações no interior do digestor sejam grandes, faz-se necessário utilizar sistemas de aquecimento. Estes sistemas podem ser constituídos pelo aproveitamento de calor proveniente de motores de combustão, caldeiras a biomassa, sistemas de aquecimento elétricos e aquecimento de águas sanitárias. No presente estudo o sistema de aquecimento utilizado será a partir de painéis solares e um acumulador de calor.

O sistema de aquecimento para este tipo de aplicação está normalmente instalado com algum afastamento das paredes internas do digestor. Em conjunto existe ainda um sistema de agitação para proporcionar uma melhor homogeneidade da temperatura [171] [172].

#### 6.1.2. Utilização do digerido como biofertilizante

O digerido é um produto residual da geração de biogás por DA de um substrato orgânico [173], como culturas energéticas, resíduos de culturas e esterco [174]. O digestato é uma mistura entre água, material orgânico e inorgânico particulado, suspenso e dissolvido [175].

A disponibilidade de nitrogénio e fosforo, bem como uma atividade microbiana mais elevada, podem ser esperadas a partir da aplicação a longo prazo de digerido no solo [176]. No processo de DA os sólidos voláteis são degradados, o que possui um efeito positivo na redução dos odores do digerido, reduzindo em até 80% o odor [177]. Em comparação com o esterco bovino utilizado como adubo nas fazendas, o processo de DA melhora as propriedades de fertilização e reduz as emissões de odores [178].

#### 6.1.3. Limpeza do biogás para uso em rede de gás natural

O biogás obtido do processo de DA pode conter inúmeros contaminantes, que vão desde compostos gasosos indesejáveis até partículas sólidas. A escolha do sistema de tratamento do biogás está relacionada com o tipo de resíduos que lhe deram origem e a sua utilização final.

Os gases presentes no biogás como o  $H_2S$  e  $CO_2$ , além da humidade, podem ser removidos através de uma operação unitária, quando um componente da mistura é dissolvido num líquido. Os métodos utilizados para a limpeza podem ser por adsorção, absorção química e tratamento biológico. A remoção é de interesse para a aplicação do biogás para uso como biocombustível em veículos, uso como energia elétrica e injeção na rede de gás natural [179].

Os fenómenos de adsorção em  $\text{SiO}_2$  e carvão ativado, são alternativas simples e de baixo custo para a remoção de água e  $\text{H}_2\text{S}$ . Estes materiais podem ser regenerados utilizando um aumento na temperatura ou diminuição na pressão. O  $\text{H}_2\text{S}$  é adsorvido nos poros do carvão, oxidando-se em enxofre elementar, devido à adição de oxigénio proveniente da presença de água. Para a injeção na rede de gás natural, onde os valores permitidos de oxigénio não são elevados, o carvão ativado é impregnado com iodeto de potássio ou carbonato de potássio aumentando assim a afinidade do carvão com o  $\text{H}_2\text{S}$  [180].

#### 6.1.4. Purificação do biogás

A purificação do biogás nada mais é que a remoção de dióxido de carbono para aumentar o poder calorífico do gás. O  $\text{CO}_2$  causa uma diluição no biogás, reduzindo o conteúdo energético do gás. Entre as técnicas de purificação do biogás, a técnica de adsorção com modulação de pressão, designada habitualmente por PSA (Pressure Swing Adsorption) é uma tecnologia versátil para a purificação e separação de misturas gasosas [179] [181].

O princípio de funcionamento para uma unidade de PSA é relativamente simples. Consiste onde uma mistura gasosa pressurizada é alimentada em um leito de adsorvente sólido poroso – carvão ativado. Dentro da coluna ocorre a adsorção dos gases alimentados, fazendo com o gás saia pelo topo da coluna. A etapa de adsorção é interrompida antes que o gás percorra toda a coluna, evitando que a coluna fique saturada e consequentemente evitando a contaminação do gás final. Para a purificação a coluna é despressurizada para a retirada das impurezas, posteriormente a coluna é novamente repressurizada. O processo repete-se em ciclo, onde é definido um intervalo de tempo, com a unidade de PSA funcionando em regime cíclico conforme o projeto está configurado [182].

## 6.2. UNIDADE DE DIGESTÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOMETANO

O dimensionamento foi realizado com base na quantidade de sólidos voláteis adicionado (Tabela 9) nos reatores e o volume de efluente produzido pela empresa, que foi estipulado em 26600  $\text{m}^3/\text{ano}$ .

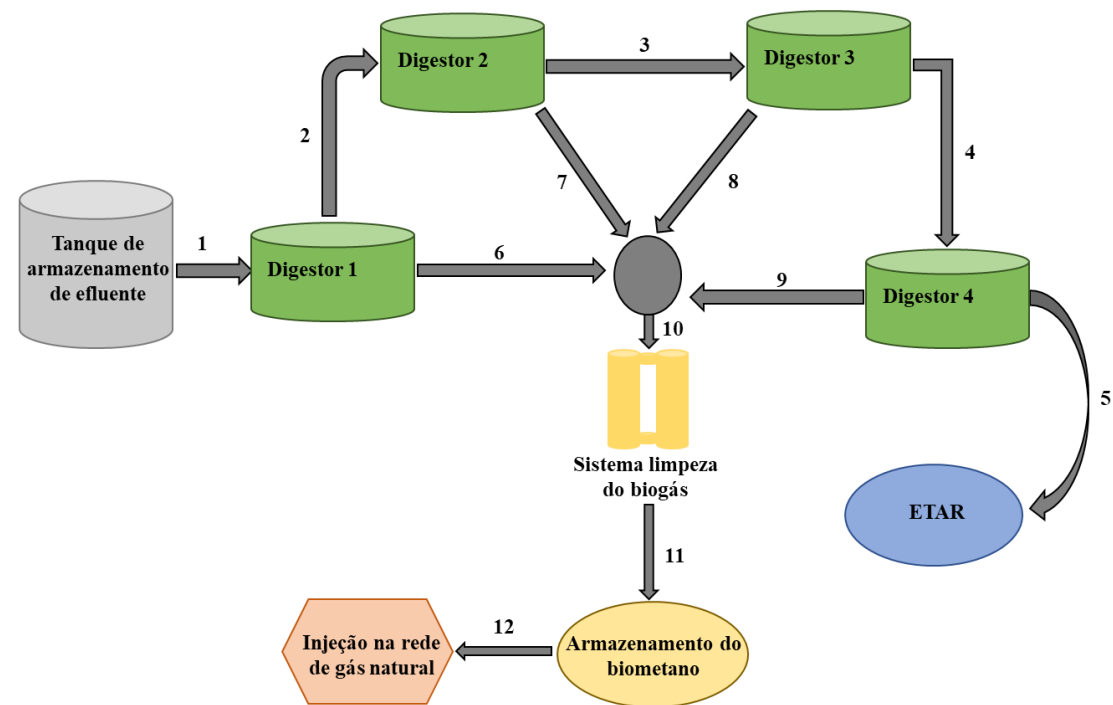
**Tabela 9:** Sólidos adicionados por  $\text{m}^3$  de efluente.

	ST ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	SV ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
Mistura inicial	11,60	8,26
Digerido	0,78	0,58

Foi proposto uma unidade composta por 4 digestores em linha funcionando em modo contínuo, com o tempo de retenção hidráulica de 2 dias, como descrito na

Figura 26 onde estão apresentados o fluxograma do processo proposto e o balanço de massa para cada linha do processo.





Linha de fluxo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CBW	73,89	73,89	73,89	73,89	73,89	-	-	-	-	-	-	-
kg/m³SVadd	8,26	1,93	0,45	0,11	0,02	-	-	-	-	-	-	-
Biogás (m³/kgSVadd)	-	-	-	-	-	1,28	0,98	0,75	0,58	-	-	-
Biogás acumulado em um dia (m³)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	266,13	-	-
Metano com alto grau de pureza em um dia (m³)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	169,63	169,63

Figura 26: Fluxograma do processo de digestão e balanço de massa.

O sistema de produção de biometano foi baseado nos ensaios realizados nesta tese. Cada digestor foi dimensionado para uma capacidade de 31,000 m<sup>3</sup>, onde irá entrar 73,89 m<sup>3</sup>/dia de CBW. A unidade irá dispor de um tanque de armazenamento dimensionado para possíveis paragens para manutenções dos digestores, com um volume de 738,90 m<sup>3</sup>.

Para se manter o digestor a uma temperatura constante entre 35 e 38°C, foi dimensionado um sistema de painéis solares para aquecimento de águas sanitárias. A água aquecida será armazenada em um acumulador de água de aquecimento sanitário (AQS) e a água será circulada em serpentinas entorno de cada digestor. O sistema foi dimensionado de forma individual para menor perda de calor.

Os agitadores foram dimensionados para funcionar de forma intermitente, por tempos iguais a 3 minutos durante cinco vezes em um período de 24 horas. Os tempos de agitação foram baseados nos ensaios realizados durante a tese.

A energia utilizada para o funcionamento das bombas de circulação da água de aquecimento do digestor, abastecimento e retirada de efluentes, limpeza do biogás e energia gasta com pequenos equipamentos de monitorização, é proveniente de um campo de painéis fotovoltaicos que irá abastecer toda a unidade. O excedente de energia produzido é injetado na rede elétrica e quando a produção de energia não for suficiente para manter o sistema, será utilizada a rede de abastecimento.

O biogás produzido irá para um sistema de limpeza composto por duas colunas de carvão ativado para a retirada da humidade, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. O biometano purificado será armazenado em um tanque de gás esférico. Todo o biometano gerado pela unidade será injetado na rede de gás natural.

A unidade conta ainda com um escritório de controlo da unidade, onde poderá ser realizada as análises para o controlo do processo, qualidade do biogás e biometano produzido. Todo o dimensionamento do projeto está apresentado na Tabela 10 e A Figura 27 exemplifica o sistema proposto para a unidade de produção de biometano, sendo representada por um digestor.

**Tabela 10:** Dimensionamento do projeto para unidade de digestão.

Tabela 10- Dimensionamento do projeto para unidade de digestão					
	Altura (m)	Raio (m)	Volume (m³)	Área (m²)	Área total (ha)
Digestores	11,00	30,00	31.111,11	2.827,35	1,13
Tanque de armazenamento de CBW	2,35	10,00	738,90	314,15	0,03
Dimensão dos painéis		Produção kWh		Área (m²)	Área total (ha)
Fotovoltaicos		456,00		162,00	0,02
AQS		-		200,00	0,02
Área de circulação na unidade					0,24
Área de escritório de controlo da unidade					0,12
Área total necessária para a instalação da unidade					1,56

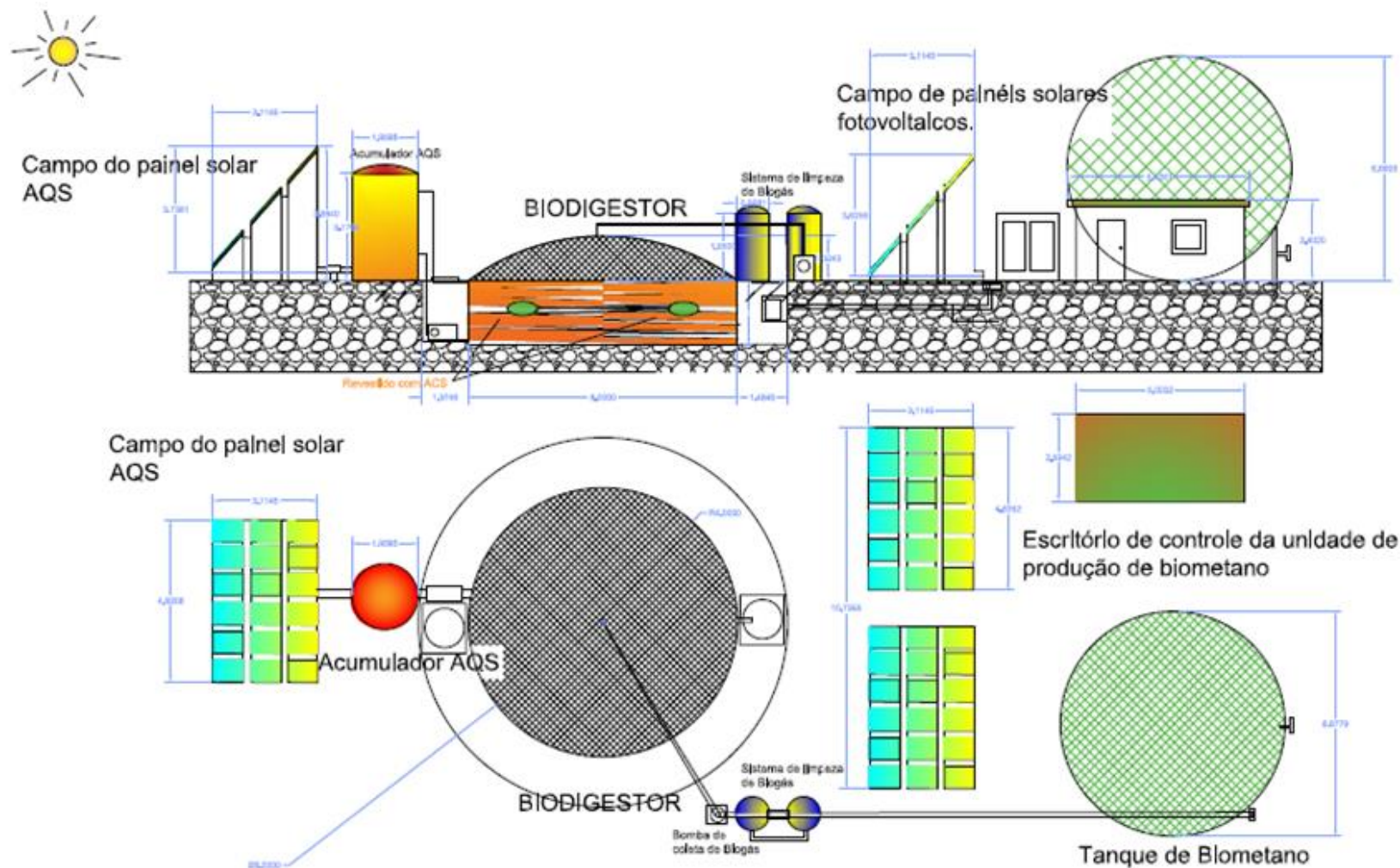


Figura 27: Unidade de produção de biometano.

### 6.2.1. Viabilidade econômica

Embora exista alguns exemplos de unidades de digestão anaeróbia para os Países Baixos, Roménia e Estados Unidos da América com informações financeira sobre a implantação, manutenção e receitas destas unidades, a unidade proposta é para a geração de biometano para a injeção na rede de gás natural e não para a geração de energia elétrica.

Como custos envolvidos no processo foi considerado todas as construções necessárias, instalação dos painéis de aquecimento de água sanitária, instalação do sistema de painéis fotovoltaicos, depósito do gás e sistema de limpeza do biogás.

Para as receitas foram consideradas as vendas de biometano com alto grau de pureza. Realizando posteriormente uma avaliação global referente ao tempo de retorno do investimento para se verificar a viabilidade de instalação da unidade de produção de biometano.

#### 6.2.1.1. Investimento inicial

O investimento inicial diz respeito aos custos de aquisição dos componentes necessários para o funcionamento da unidade. Entre os equipamentos estão inclusos os painéis solares e fotovoltaicos, tanque de armazenamento de água quente sanitária, tanque do digestor e serpentinas para circulação da água quente. Estão inclusos também o sistema de limpeza do biogás e armazenamento, além de todas as bombas, pequenos equipamentos e o sistema para o controlo da unidade.

As estimativas de valor para a construção da unidade estão apresentadas na Tabela 11. Os valores foram calculados com base no dimensionamento apresentado anteriormente e os valores encontrados na literatura.

**Tabela 11:** Custos iniciais para a instalação da unidade de produção de biometano.

	Valor (€)	Referência
Terreno	54.534	[183]
Construção digestores	588.089	[184]
Painéis fotovoltaicos	450.000	[185]
Painéis AQS	400.000	[185]
Deposito de biometano	19.000	[186]
Escritório de controlo	3.500	[186]
Tanque de armazenamento de CBW	31.415	[186]
Sistema de limpeza do biogás	300.000	[187]
Bombas	144.000	[187]
Isolamento térmico digestores	39.400	[187]
Instrumentos de controle	61.000	[187]
<b>Valor total do investimento inicial</b>	<b>2.090.938</b>	<b>-</b>

#### 6.2.1.2. *Custos de operação*

Os custos de operação referem-se essencialmente aos encargos envolvidos com os operadores, custos administrativos, encargos com análises físico-químicas e gastos com água, custos de manutenção dos equipamentos que são dependentes dos valores iniciais de investimento.

Para os custos de operação propôs-se um ordenado de 1.000.00 €/mês para cinco operadores. A base de dados utilizada para os cálculos referentes a viabilidade financeira é a fornecida pelo IAPMEI [188]. Os valores de encargos para com os operados são inclusos nos cálculos.

Os custos relativos à manutenção da unidade foram determinados através de uma percentagem anual de 5% do investimento inicial. Foi também considerada uma correção anual de 1% sobre os valores relativos à manutenção e ordenado dos operadores. Estes valores estão apresentados na Tabela 12 para uma perspectiva de exploração de 10 anos.

#### 6.2.1.3. *Receitas*

Os valores referentes à receita foram calculados utilizando os valores estimados para a venda de 1 m<sup>3</sup> de metano com alto grau de pureza em 280,00 € [189]. O facturamento anual com a venda do biometano com alto grau de pureza com uma margem bruta de facturamento de 2% é de 16.989.805 €/ano.

#### 6.2.1.4. *Balanço económico*

Na Tabela 13, são apresentados os valores de Free Cash Flow to Firm, taxa de atualização, fator de atualização, fluxos atualizados acumulados, valor atual líquido, taxa de rentabilidade e pay back para o período. Todos estes dados foram gerados automaticamente pelo modelo de plano de negócio do IAPMEI.

**Tabela 12:** Custos anuais para operação da unidade.

<b>Custos anuais (€)</b>											
	<b>Ano 0</b>	<b>Ano 1</b>	<b>Ano 2</b>	<b>Ano 3</b>	<b>Ano 4</b>	<b>Ano 5</b>	<b>Ano 6</b>	<b>Ano 7</b>	<b>Ano 8</b>	<b>Ano 9</b>	<b>Ano 10</b>
Ordenados dos operadores	60.000,00	60.600,00	61.206,00	61.818,00	62.436,00	63.060,60	63.691,20	64.328,40	64.971,60	65.621,40	66.277,80
Encargos com segurança social	14.250,00	14.392,50	14.536,43	14.681,78	14.828,55	14.976,89	15.126,66	15.278,00	15.430,76	15.585,08	15.740,98
Retenções IRS	15.600,00	15.756,00	15.913,56	16.072,68	16.233,36	16.395,76	16.559,71	16.725,38	16.892,62	17.061,56	17.232,23
Manutenções	-	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90	104.546,90

**Tabela 13:** Avaliação financeira do projeto para a unidade de digestão de CBW para a de produção de biometano.

<b>Na perspectiva do Investidor</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>	<b>2022</b>	<b>2023</b>	<b>2024</b>	<b>2025</b>	<b>2026</b>	<b>2027</b>	<b>2028</b>	<b>2029</b>	<b>2030</b>
Free Cash Flow do Equity	- 2.707.750,2	16.772,601	24.037,537	31.000,478	38.169,219	45.549,571	53.148,619	60.972,603	69.029,026	77.324,555	1.713.506,47
Taxa de juro de ativos sem risco	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%

Prémio de risco de mercado	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%
Taxa de Atualização	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%
Fator atualizaçã o	1	1,05	1,11	1,17	1,23	1,309	1,36	1,43	1,511	1,58	-
Fluxos Atualizados	- 2.707.750,20	15.935,96	21.699,30	26.589,00	31.104,62	35.267,43	39.098,43	42.616,72	45.841,09	48.788,61	1.081.152,13
Fluxos atualizados acumulados	- 2.707.750,20	- 2.691.814,23	- 2.670.114,93	- 2.643.525,93	- 2.612.421,31	- 2.577.153,88	- 2.538.055,45	- 24.95.438,73	- 2.449.597,64	- 2.400.809,03	- 1.319.656,90
Valor Atual Líquido (VAL)	- 1.319.656,90										
Taxa Interna de Rentabilidade	-2,6%										
Pay Back period	N.D.	Anos									

### 6.2.2. Conclusão

O projeto conta com 4 digestores de volume de 311 mil m<sup>3</sup> cada um, sendo o investimento inicial de 2,09 milhões de euros. A avaliação económica foi realizada sem uma linha de financiamento, Portugal possui linhas de financiamento como o POSEUR que financia até 65% do investimento inicial para a instalação que viabiliza instalações para a produção energias renováveis.

Com base nos cálculos de dimensionamento, preços para a construção da unidade, ordenado dos trabalhadores, custos envolvidos nas contratações e manutenção, foi possível realizar a avaliação económica.

Para o tempo de exploração de 10 anos, o investimento inicial possui uma taxa de rentabilidade de -2,56% e um pay back que para os 10 anos de exploração não é possível determinar. A avaliação económica demonstra que a digestão do CBW não é um processo financeiramente viável sem utilização de linhas de financiamentos.

### 6.3. UNIDADE DE CODIGESTÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIOMETANO

O dimensionamento foi realizado com base na quantidade de sólidos voláteis adicionado (Tabela 14) nos reatores e o volume de efluente produzido pela empresa, que foi estipulado em 26.600 m<sup>3</sup>/ano.

**Tabela 14:** Sólidos adicionados por m<sup>3</sup> de efluente para a codigestão.

	<b>ST (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>SV (kg/m<sup>3</sup>add)</b>
Mistura	382,81	27,63
Digerido	27,20	17,68

Foi proposto uma unidade composta por 4 digestores em linha, funcionando em modo contínuo, com o tempo de retenção hidráulica de 2 dias, como descrito na

Figura 26 onde estão apresentados o fluxograma do processo proposto e o balanço de massa para cada linha do processo.



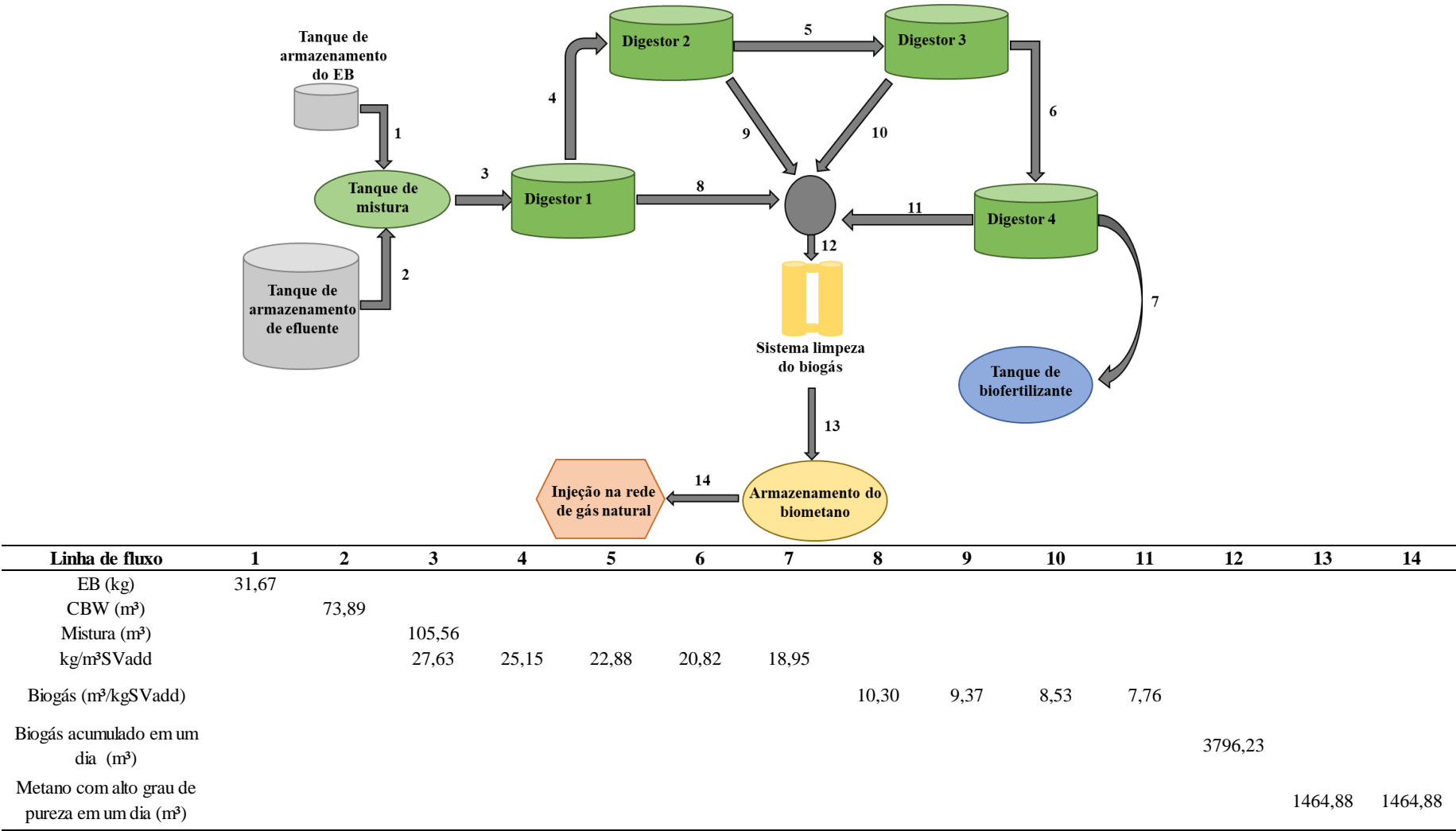


Figura 28: Fluxograma do processo de codigestão e balanço de massa

O sistema de produção de biometano foi baseado nos ensaios de codigestão de CBW com EB que foram realizados nesta tese. Cada digestor foi dimensionado para uma capacidade de 60 mil m<sup>3</sup>, onde irá entrar 105,56 m<sup>3</sup>/dia da mistura de CBW e EB. A unidade irá dispor de um tanque de armazenamento dimensionado para possíveis paragens para manutenções dos digestores, com um volume de 738,90 m<sup>3</sup> para o CBW e um segundo tanque para armazenamento do EB de volume de 316,67 m<sup>3</sup>. Foi também dimensionado um tanque para a realização da mistura de 316 m<sup>3</sup>.

Para se manter o digestor a uma temperatura constante entre 35 e 38 °C, foi dimensionado um sistema de painéis solares para aquecimento de águas sanitárias. A água aquecida será armazenada em um acumulador de água de aquecimento sanitário (AQS) e a água será circulada em serpentinas entorno de cada digestor. O sistema foi dimensionado de forma individual para menor perda de calor.

Os agitadores foram dimensionados para funcionar de forma intermitente, por tempos iguais a 3 minutos durante cinco vezes em um período de 24 horas. Os tempos de agitação foram baseados nos ensaios realizados durante a tese.

A energia utilizada para o funcionamento das bombas de circulação da água de aquecimento do digestor, abastecimento e retirada de efluentes, limpeza do biogás e energia gasta com pequenos equipamentos de monitorização, é proveniente de um campo de painéis fotovoltaicos que irá abastecer toda a unidade. O excedente de energia produzido é injetado na rede elétrica e quando a produção de energia não for suficiente para manter o sistema, será utilizada a rede de abastecimento.

O biogás produzido irá para um sistema de limpeza composto por duas colunas de carvão ativado para a retirada da humidade, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. O biometano purificado será armazenado em um tanque de gás esférico. Todo o biometano gerado pela unidade será injetado na rede de gás natural.

A unidade conta ainda com um escritório de controlo da unidade, onde poderá ser realizada as análises para o controlo do processo, qualidade do biogás e biometano produzido. Todo o dimensionamento do projeto está apresentado na Tabela 15 e a Figura 27, apresentada anteriormente, exemplifica o sistema proposto para a unidade de produção de biometano, sendo representada por um digestor.

**Tabela 15:** Dimensionamento do projeto para unidade de codigestão.

	<b>Altura (m)</b>	<b>Raio (m)</b>	<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Área total (ha)</b>
Digestores	10,88	42,00	60.317,46	5.541,61	2,22
Tanque de armazenamento de CBW	2,35	10,00	738,89	314,15	0,03
Tanque de armazenamento de EB	2,80	6,00	316,67	113,09	0,01
Tanque de mistura	2,79	6,00	316,00	113,09	0,01

Tanque do biofertilizante	2,09	13,00	1.108,33	530,91	0,05
<b>Dimensão dos painéis</b>	<b>Produção KWh</b>		<b>Área (m²)</b>	<b>Área total (ha)</b>	
Fotovoltaicos	456,00		162,00	0,02	
AQS	-		200,00	0,02	
Área de circulação na unidade				0,47	
Área de escritório de controlo da unidade				0,23	
Área total necessária para a instalação da unidade				3,07	

### 6.3.1. Viabilidade económica

Embora existam alguns exemplos de unidades de digestão anaeróbia para os Países Baixos, Roménia e Estados Unidos da América com informações financeiras sobre a implantação, manutenção e receitas destas unidades, a unidade proposta é para a geração de biometano para a injeção na rede de gás natural e não para a geração de energia elétrica.

Como custos envolvidos no processo foram consideradas todas as construções necessárias, instalação dos painéis de aquecimento de água sanitária, instalação do sistema de painéis fotovoltaicos, depósito do gás e sistema de limpeza do biogás. Foram também considerados todos os tanques necessários para o funcionamento do projeto.

Para as receitas foram consideradas as vendas de biometano com alto grau de pureza e a venda do biofertilizante. Realizando posteriormente uma avaliação global referente ao tempo de retorno do investimento para se verificar a viabilidade de instalação da unidade de produção de biometano a partir da codigestão de CBW com o EB.

#### 6.3.1.1. Investimento inicial

O investimento inicial diz respeito aos custos de aquisição dos componentes necessários para o funcionamento da unidade. Entre os equipamentos estão incluídos os painéis solares e fotovoltaicos, tanque de armazenamento de água quente sanitária, tanque do digestor, serpentinas para circulação da água quente. Foram considerados como investimentos iniciais a construção dos tanques de armazenamento das matérias-primas, mistura e do biofertilizante. Estão incluídos também o sistema de limpeza do biogás e armazenamento, além de todas as bombas, pequenos equipamentos e o sistema para o controlo da unidade.

As estimativas de valor para a construção da unidade estão apresentadas na Tabela 16. Os valores foram calculados com base no dimensionamento apresentado anteriormente e os valores encontrados na literatura.

**Tabela 16:** Custos iniciais para a instalação da unidade de codigestão para a produção de biometano.

	<b>Valor total (€)</b>	<b>Referência</b>
Terreno	107.379	[183]
Construção digestores	1.152.654	[184]
Painéis fotovoltaicos	450.000	[185]
Painéis AQS	400.000	[185]
Deposito de biometano	19.000	[186]
Escritório de controlo	3.500	[186]
Tanque de armazenamento de CBW	31.415	[186]
Tanque de armazenamento de EB	11.309	[186]
Tanque de mistura	11.309	[186]
Tanque e armazenamento do biofertilizante	53.091	[186]
Sistema de limpeza do biogás	300.000	[187]
Bombas	144.000	[187]
Isolamento térmico digestores	39.400	[187]
Instrumentos de controle	61.000	[187]
<b>Valor total do investimento inicial</b>	<b>2.784.058</b>	<b>-</b>

#### 6.3.1.2. Custos de operação

Os custos de operação referem-se essencialmente aos encargos envolvidos com os operadores, custos administrativos, encargos com análises físico-químicas e gastos com água, custos de manutenção dos equipamentos que são dependentes dos valores iniciais de investimento.

Para os custos de operação propôs-se um ordenado de 1000.00 €/mês para cinco operadores. A base de dados utilizada para os cálculos referentes a viabilidade financeira é a fornecida pelo IAPMEI [188]. Os valores de encargos para com os operados são inclusos nos cálculos.

Os custos relativos a manutenção da unidade foi determinada uma percentagem anual de 5% do investimento inicial. Foi também considerada uma correção anual de 1% sobre os valores relativos a manutenção e ordenado dos operadores. Estes valores estão apresentados na Tabela 12 para uma perspetiva de exploração de 10 anos.

#### 6.3.1.3. Receitas

Os valores referentes a receita foram calculados utilizando os valores estimados para a venda de m<sup>3</sup> de metano com alto grau de pureza em 280,00 € [189]. O facturamento anual com a venda do biometano com alto grau de pureza com uma margem bruta de facturamento de 2% é de 102.701.629 €/ano.

A venda de biofertilizante operados pela empresa Tecniferti está em uma média de 441,00 €/m<sup>3</sup> [190]. O biofertilizante produzido pela unidade de produção de biometano é de 26600 m<sup>3</sup>/ano e com base na literatura o faturamento com venda do biofertilizante com uma margem bruta de 2% é de 11.730.600 €/ano.

#### *6.3.1.4. Balanço económico*

Na Tabela 17, são apresentados os valores de Free Cash Flow to Firm, taxa de atualização, fator de atualização, fluxos atualizados acumulados, valor atual líquido, taxa de rentabilidade e pay back para o período. Todos estes dados foram gerados automaticamente pelo modelo de plano de negócio do IAPMEI.

**Tabela 17:** Avaliação financeira do projeto para a unidade de codigestão de CBW e EB para a produção de biometano.

<b>Na perspectiva do Investidor</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>	<b>2022</b>	<b>2023</b>	<b>2024</b>	<b>2025</b>	<b>2026</b>	<b>2027</b>	<b>2028</b>	<b>2029</b>	<b>2030</b>
	-										
Free Cash Flow do Equity	6.160.957,74	1.417.567,18	1.479.008,98	1.541.666,33	1.566.109,35	1.565.529,92	1.564.944,89	1.564.353,77	1.563.757,05	1.563.154,22	11.031.663,89
Taxa de juro de ativos sem risco	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
Prémio de risco de mercado	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%
Taxa de Atualização	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%
Fator atualização	1	1,05	1,11	1,17	1,23	1,29	1,36	1,43	1,51	1,58	-
	-										
Fluxos Atualizados	6.160.957,74	13.46.857,17	1.335.139,36	1.322.281,96	1.276.243,86	1.212.134,61	1.151.241,46	1.093.402,95	1.038.466,39	986.286,04	6.960.526,33
	-	-	-	-	-						
Fluxos atualizados acumulados	6.160.957,74	4.814.100,57	3.478.961,20	2.156.679,24	880.435,38	331.699,23	1.482.940,69	2.576.343,64	3.614.810,03	4.601.096,07	11.561.622,40
Valor Atual Líquido (VAL)	11.561.622,40										
Taxa Interna de Rentabilidade	26,07%										
Pay Back period	6	Anos									

#### 6.3.1.5. *Conclusão*

O projeto conta com 4 digestores de volume de 600 mil m<sup>3</sup> cada um, sendo o investimento inicial de 2,78 milhões de euros. A avaliação económica foi realizada sem uma linha de financiamento, Portugal possui linhas de financiamento como o PORSEUR que financia até 65% do investimento inicial para a instalação que viabiliza instalações para a produção energias renováveis.

Com base nos cálculos de dimensionamento dos equipamentos, preços para a construção da unidade, ordenado dos trabalhadores, custos envolvidos nas contratações e a manutenção, foi possível realizar a avaliação económica.

Para o tempo de exploração de 10 anos, a unidade codigestão para a produção de biometano com alto grau de pureza possui uma taxa de rentabilidade de 26,07% e um pay back de 6 anos.

## **CAPÍTULO VII**



## 7. CONCLUSÃO GERAL E TRABALHOS FUTUROS

A digestão anaeróbia é uma tecnologia e valorização energética de resíduos promissora. A DA converte diferentes biomassas líquidas e sólidas em frações com alto valor energético agregado. Adaptável a diferentes biomassas e de simples manuseio, apresenta-se como uma oportunidade para as mais diversas regiões do mundo. Em regiões onde existe saneamento básico, a DA apresenta-se como uma alternativa viável para tratar os resíduos produzidos e simultaneamente produzir energia elétrica e aquecimento.

O objetivo da presente tese foi realizar o tratamento e valorização energética de efluentes provenientes da indústria corticeira através do processo de digestão anaeróbia. O CBW é um efluente de difícil biodegradabilidade e característico pela quantidade elevada de polifenóis, dando assim um caráter ácido ao efluente.

Foram realizados testes para a determinação do potencial de produção de metano para o efluente da cortiça. Os ensaios de DA foram realizados em diferentes relações I/S (1:1 e 2:1). Para o rácio de 1:1 a produção de biogás foi de  $99,94 \pm 0,18$  mL gSVadd<sup>-1</sup>, uma produção de metano de  $58,89 \pm 4,22$  mL gSVadd<sup>-1</sup> e uma redução de ST de 13,97%. Para o rácio de 2:1 a produção de biogás e metano foi superior, sendo de  $155,60 \pm 3,67$  mL gSVadd<sup>-1</sup> e  $99,18 \pm 2,03$  mL gSVadd<sup>-1</sup> respetivamente, apresentando uma redução de 6,81% de ST, em ambos os ensaios foi possível verificar através das análises de TGA e FTIR, que o efluente não apresentou novos compostos, degradando, por sua vez, os compostos fenólicos. Pode-se concluir que o processo de DA pode ser uma alternativa como pré-tratamento para o CBW. Foi demonstrado ainda que o CBW possui potencial para a valorização energética e produção de biometano.

Com base nos ensaios de digestão da cortiça, onde a relação I/S de 2:1 apresentou melhores resultados, foram realizados ensaios de codigestão com resíduos alimentares e esterco bovino como forma de maximizar a produção de biogás e metano e também tratar o CBW. Para cada co-substrato foi testado diferentes rácios (70:30 e 50:50) para a parte relacionada com o substrato dos ensaios anteriores.

Os testes de codigestão de CBW e RA para o rácio 70:30 apresentaram uma produção de biogás de 101,04 mL gSVadd<sup>-1</sup> e uma produção de metano de 28,02 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Já para o rácio de 50:50 a produção de biogás foi de 32,98 mL gSVadd<sup>-1</sup> e a produção de metano foi de 2,71 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Os ensaios de CBW com RA apresentaram menor produção de metano relativamente à quantidade de sólidos voláteis adicionados no reator. O ensaio de 50:50 sugere uma possível inibição do processo de DA.

Os ensaios de codigestão de CBW com EB para o rácio de 70:30 apresentaram uma produção de 372,76 mL gSVadd<sup>-1</sup> para o biogás e 143,84 mL gSVadd<sup>-1</sup> para a produção de metano. O rácio de 50:50 a produção de biogás foi de 533,99 mL gSVadd<sup>-1</sup> e a produção de metano de 205,15 mL gSVadd<sup>-1</sup>. Do ponto de vista do tratamento do efluente, a codigestão de EB para o rácio de 70:30 demonstrou que foi possível degradar grande parte da matéria orgânica presente na mistura e a degradação dos compostos fenólicos. Apesar

de o rácio 50:50 produzir maior quantidades de metano por gSVadd o digerido não demonstrou que o período de 40 dias, referente ao tratamento, foi suficiente para degradar a matéria orgânica presente no reator. O digerido do rácio 70:30 pode vir a ser utilizado como uma mais-valia para a aplicação nos solos dos montados.

Mediante os testes realizados foi executado uma avaliação económica para verificar a viabilidade de utilização do processo de DA para o tratamento e valorização energética dos efluentes da indústria corticeira. Para o estudo foram utilizados os dados do ensaio de digestão para o rácio 2:1 e o ensaio de codigestão de CBW com EB de rácio 70:30.

A quantidade de efluente a ser tratado é de 73,89 m<sup>3</sup>/dia, sendo todo o metano produzido pela unidade, após um processo de limpeza, injetado na rede de gás natural. É necessário a contratação de 5 operadores para o monitoramento e manutenção da unidade de produção de biometano. O investimento inicial estimado para a digestão de CBW é de 2,09 milhões de euros, com uma taxa de rentabilidade de -2,56% que demonstra a inviabilidade de instalação do projeto. Para uma unidade de codigestão de CBW com EB o investimento inicial é de 2,78 milhões de euros e para um tempo de exploração de 10 anos apresenta uma taxa de rentabilidade de 26,07% e um pay back de 6 anos.

Como proposta de trabalhos futuros sugere-se que sejam realizados testes em reatores de maior volume com maior quantidade de amostra para a geração de biogás, obtendo assim resultados mais próximos e um cenário real e seja realizado a extração dos polifenóis antes de se iniciar o processo de DA. Outra sugestão é estudar diferentes tipos de inóculos para início do processo, diferentes resíduos alimentares e diferentes combinações de resíduos em varias percentagens de inoculação.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. Pinto-Correia, N. Ribeiro, and J. Potes, “Livro Verde dos Montados,” p. 61, 2013.
- [2] D. Patacho, “A Importância dos Montados de Sobro em Portugal,” 2018. .
- [3] A. P. da C. APCOR, “Sobreiro.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt>. [Accessed: 03-Oct-2019].
- [4] A. P. da C. APACOR, “Cork - 2016: ano recorde das exportações,” pp. 1–100, 2018.
- [5] I. da C. da N. e das F. ICNF, *6.º Inventário Florestal Nacional- Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal Continental*, vol. 1. 2013.
- [6] A. P. da C. APCOR, “Cork Yearbook 17/18,” p. 100, 2018.
- [7] B. Y. Lan, R. Nigmatullin, and G. Li Puma, “Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor,” *Water Res.*, vol. 42, no. 10–11, pp. 2473–2482, 2008.
- [8] L. Ponce-Robles *et al.*, “Cork boiling wastewater treatment and reuse through combination of advanced oxidation technologies,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 7, pp. 6317–6328, Mar. 2017.
- [9] Amorim, “A Arte da Cortiça,” *Amorim*, p. 96, 2014.
- [10] M. Da Silva, M. Oleskovicz, and D. V. Coury, “Cork: properties, capabilities and applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 345–358, 2005.
- [11] S. A. O. Santos, J. J. Villaverde, A. F. Sousa, J. F. J. Coelho, C. P. Neto, and A. J. D. Silvestre, “Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 47, pp. 262–269, 2013.
- [12] H. Pereira, “Chapter 3 - The chemical composition of cork,” in *Cork: Biology Production and Uses*, 2007, pp. 55–99.
- [13] M. Bicho, *A rolha de cortiça: da floresta à utilização*. 2014.
- [14] A. nacional para a qualificação e o ensino profissional ANQEP, “Referencial de formação,” *Ref. formação -Tecnico Ind. Rolhas Cortiça*, pp. 1–66, 2017.
- [15] A. M. F. M. Guedes, “Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às Águas de Cozimento da Cortiça,” 1998.
- [16] A. Costa and H. Pereira, “Caracterização e Análise de Rendimento da Operação de Traçamento na Preparação de Pranchas de Cortiça para a Produção de Rolhas,” *Silva Lusit.*, vol. 12, no. 1, pp. 51–66, 2004.
- [17] E. Conde, E. Cadahía, M. C. García-Vallejo, B. Fernández De Simón, and J. R. González Adrados, “Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of *Quercus suber*,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2695–2700, 1997.
- [18] W. Jos, “Tratamento de águas da cozedura da cortiça através de Leitões de Macrófitas,” 2013.
- [19] M. M. D. Machado, “Degradação biológica de polifenóis: Isolamento e

- caracterização de bactérias mesofílicas e termofílicas de água de cozedura de cortiça,” Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia, 2005.
- [20] Assembleia da República, “Decreto-Lei nº 236/98 , de 1 de agosto de 1998,” *Diário Da República*, vol. 176, pp. 3676–3722, 1998.
  - [21] A. Santos, M. Bernardo, C. Vespeira, P. Cantinho, and M. Minhalma, “Cork industry wastewater characterization: assessment of the biodegradability, reuse and of the relationship between BOD, COD and tannins with TOC,” *J. Water Reuse Desalin.*, vol. 2, no. 1, p. 33, 2012.
  - [22] P. N. de P. dos R. I. PNPRI, “Sector da Indústria da Cortiça,” 2001.
  - [23] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*. 2008.
  - [24] D. Scarassati *et al.*, “Tratamento De Efluentes De Matadouros E Frigoríficos,” *III Fórum Estud. Contábeis*, vol. d, 2003.
  - [25] J. Mata-Alvarez, S. Macé, and P. Llabrés, “Anaerobic digestion of organic solid wastes . An overview of research achievements and perspectives,” *Bioresour. Technol.*, vol. 74, pp. 3–16, 2000.
  - [26] J. Mata-Alvarez, F. Cecchi, P. Pavan, and A. Bassetti, “Semi-Dry thermophilic anaerobic digestion of fresh and pre-composted organic fraction of municipal solid waste (MSW): Digester performance,” no. 2, pp. 87–96, 1993.
  - [27] M. M. dos S. Alves, “Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leiteo fixo,” 1998.
  - [28] E. Zauner, “Anaerobic digestion of agroindustrial solid waste,” *Biol. waste Treat.*, pp. 73–98, 1989.
  - [29] R. F. Hickey, W. M. Wu, M. C. Veiga, and R. Jones, “The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems,” vol. 24, no. 8, pp. 207–255, 1991.
  - [30] P. L. Mccarty, “Anaerobic Waste Treatment Fundamentals,” 1964.
  - [31] Y. W. Lin, N. N. Tuan, and S. L. Huang, “Metaproteomic analysis of the microbial community present in a thermophilic swine manure digester to allow functional characterization: A case study,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 115, pp. 64–73, 2016.
  - [32] X. Yang *et al.*, “Enhanced hydrolysis of waste activated sludge for methane production via anaerobic digestion under N<sub>2</sub>-nanobubble water addition,” *Sci. Total Environ.*, vol. 693, p. 133524, 2019.
  - [33] Y. Miron, G. Zeeman, J. B. Van Lier, and G. Lettinga, “The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems,” *Water Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 1705–1713, 2000.
  - [34] I. Angelidaki and W. Sanders, “Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants,” *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 117–129, 2004.

- [35] V. A. Vavilin, B. Fernandez, J. Palatsi, and X. Flotats, "Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 6, pp. 939–951, 2008.
- [36] L. Amaral, "A Digestão Anaeróbia em ETAR / Conceitos," 2015.
- [37] C. A. L. Chernicharo, "Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater," *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 5, no. 1. pp. 73–92, 2006.
- [38] M. J. McInerney, "Anaerobic Metabolism and its Regulation," *Biotechnol. Set*, pp. 453–478, 2001.
- [39] M. H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [40] C. A. L. Chernicharo, *Biological Wastewater Treatment Vol.4: Anaerobic Reactors*, vol. 04. 2007.
- [41] E. Metcalf and H. Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 2003.
- [42] F. A. M. De Bok, C. M. Plugge, and A. J. M. Stams, "Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia," *Water Research*, vol. 38, no. 6. pp. 1368–1375, 2004.
- [43] I. A. Hilkiyah, M. J. Auotamuno, C. L. Eze, S. O. T. Ogaji, and S. D. Probert, "Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste," *Appl. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 430–438, 2008.
- [44] M. J. Pelczar, E. C. S. Chan, and N. R. Krieg, "Microbiology. 5th ed," *Tata Mc Graw Hill Publ.*, 1993.
- [45] G. Tchobanoglous and F. Kreith, *Handbook of solid waste management*. 2017.
- [46] D. Mara and N. Horan, *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. 2003.
- [47] K. V Rajeshwari, M. Balakrishnan, A. Kansal, K. Lata, and V. V. N. Kishore, "State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment," vol. 4, 2000.
- [48] L. Appels, J. Baeyens, J. Degève, and R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, no. 6. pp. 755–781, 2008.
- [49] G. Eggeling, "Production and utilization of biogas in rural areas of industrialized and developing countries," *Dtsch. Gesellschaft für Tech. Zusammenarbeit*, pp. 1–278, 1986.
- [50] M. A. Latif, C. M. Mehta, and D. J. Batstone, "Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge," *Water Res.*, vol. 113, pp. 42–49, 2017.
- [51] L. M. V. Ferreira, "Contribuição para o estudo da modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos: estudo da influência da geometria do reator na cinética do processo," 2008.

- [52] R. E. Moosbrugger, M. C. Wentzel, G. A. Ekama, and V. G. Marais, “A 5 pH point titration method for determining the carbonate and SCFA weak acid/bases in anaerobic systems,” in *Water Science and Technology*, 1993, vol. 28, no. 2, pp. 237–245.
- [53] F. P. Pind, I. Angelidaki, B. K. Ahring, K. Stamatelatou, and G. Lyberatos, “Monitoring and control of anaerobic reactors,” *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, vol. 82, pp. 135–82, 2003.
- [54] M. S. F. Leonardo, “Caracterização do Digestor Anaeróbio de Lamas Biológicas da ETAR do Choupal , em Coimbra,” Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2012.
- [55] R. A. de Oliveira and E. Foresti, “Balanço de massa de reatores anaeróbicos de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura,” *Eng. Agrícola*, vol. 24, no. 3, pp. 807–820, 2004.
- [56] M. Carlsson, A. Lagerkvist, and F. Morgan-sagastume, “The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems : A review,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 9, pp. 1634–1650, 2012.
- [57] N. Nagao, N. Tajima, M. Kawai, C. Niwa, and N. Kurosawa, “Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste,” *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 210–218, 2012.
- [58] M. A. Rahman, C. K. Saha, L. Feng, H. B. Møller, and M. M. Alam, “Anaerobic digestion of agro-industrial wastes of Bangladesh: Influence of total solids content,” *Eng. Agric. Environ. Food*, 2019.
- [59] S. Riya, K. Suzuki, L. Meng, S. Zhou, A. Terada, and M. Hosomi, “The influence of the total solid content on the stability of dry-thermophilic anaerobic digestion of rice straw and pig manure,” *Waste Manag.*, vol. 76, pp. 350–356, 2018.
- [60] A. J. Ward, P. J. Hobbs, P. J. Holliman, and D. L. Jones, “Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources,” *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 17, pp. 7928–7940, 2008.
- [61] V. A. Vavilin and I. AngelidakI, “Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 89, no. 1, pp. 113–122, 2005.
- [62] P. G. Stroot, K. D. McMahon, R. I. Mackie, and L. Raskin, “Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-I. digester performance,” *Water Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 1804–1816, 2001.
- [63] Y. Chen, J. J. Chneng, and K. S. Creamer, “Inhibition of anaerobic digestion process: A review,” *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 10, pp. 4044–4064, 2008.
- [64] L. Bjornsson, M. Murto, and B. Mattiasson, “Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 54, no. 6, pp. 844–849, 2000.
- [65] P. McCarty and R. McKinney, “Volatile acid toxicity in anaerobic digestion,” *Water Pollut. Control Fed.*, vol. 33, pp. 223–232, 1961.

- [66] D. Nguyen, Z. Wu, S. Shrestha, P.-H. Lee, L. Raskin, and S. K. Khanal, "Intermittent micro-aeration: New strategy to control volatile fatty acid accumulation in high organic loading anaerobic digestion," *Water Res.*, vol. 166, p. 115080, 2019.
- [67] C. D. C. Gonçalves, "Modelação Do Processo De Digestão Anaeróbia Da Forsu À Escala Industrial," Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2012.
- [68] H. B. Nielsen and I. Angelidak, "Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 7995–8001, 2008.
- [69] I. W. Koster and G. Lettinga, "The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge," *Agric. Wastes*, vol. Vol. 8, pp. 206–216, 1984.
- [70] S. Å. Rasi, A. Veijanen, and J. Rintala, "Trace compounds of biogas from different biogas production plants," vol. 32, pp. 1375–1380, 2007.
- [71] P. He, "Anaerobic digestion : An intriguing long history in China," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 4, pp. 549–550, 2010.
- [72] T. Abbasi, S. M. Tauseef, and S. A. Abbasi, "Anaerobic digestion for global warming control and energy generation — An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3228–3242, 2012.
- [73] J. Kern, H. J. Hellebrand, M. Gömmel, C. Ammon, and W. Berg, "Effects of climatic factors and soil management on the methane flux in soils from annual and perennial energy crops," pp. 1–8, 2012.
- [74] J. E. Olesen, "Reconciling adaptation and mitigation to climate change in agriculture \*," vol. 139, pp. 403–411, 2006.
- [75] S. P. Gluckman, O. N. Z. Knzm, and F. Fmedsci, "Mitigating agricultural greenhouse gas emissions : Strategies for meeting New Zealand ' s goals," no. 505, 2018.
- [76] T. Abbasi and S. A. Abbasi, "Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket ( UASB ) reactors," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 1696–1708, 2012.
- [77] M. A. Latif, R. Ghufra, Z. A. Wahid, and A. Ahmad, "Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters," *Water Res.*, vol. 45, no. 16, pp. 4683–4699, 2011.
- [78] J. R. Adhikari and S. P. Lohani, "Design , installation , operation and experimentation of septic tank e UASB wastewater treatment system," *Renew. Energy*, vol. 143, pp. 1406–1415, 2019.
- [79] R. N. Nakashima, "Avaliação exergética da geração e uso de biogás no setor sucroenergético.," no. May, p. 140, 2018.
- [80] V. Blonskaja, A. Menert, and R. Vilu, "Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste," vol. 7, pp. 671–678, 2003.

- [81] A. Ramakrishnan and S. K. Gupta, "Anaerobic biogranulation in a hybrid reactor treating phenolic waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 3, pp. 1488–1495, 2006.
- [82] E. V Ramasamy, S. Gajalakshmi, R. Sanjeevi, M. N. Jithesh, and S. A. Abbasi, "Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors," vol. 93, pp. 209–212, 2004.
- [83] W. RB, J. BM, and N. D, "Solid waste conversion: A review and database of current and emerging technologies," *Calif. Integr. Waste Manag. Board*, 2003.
- [84] B. M. Jenkins, R. B. Williams, L. S. Adams, C. Peace, G. Petersen, and M. Leary, "Current Anaerobic Digestion Technologies Used for Treatment of Municipal Organic Solid Waste," no. March, 2008.
- [85] B. K. Ahring, *Biomethanation II*. 2003.
- [86] PROBIOGÁS, *O estado da arte da tecnologia de metanização seca*. 2015.
- [87] A. Wellinger, K. Wyder, and A. E. Metzler, "Kompogas - a new system for the anaerobic treatment of source separated waste," vol. 27, no. 2, pp. 153–158, 1993.
- [88] W. L. Luyben, "Temperature setpoint-ramp control structure for batch reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 208, p. 115124, 2019.
- [89] F. Raposo *et al.*, "Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study," no. January, pp. 1088–1098, 2011.
- [90] I. Angelidaki *et al.*, "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays," pp. 927–934, 2009.
- [91] C. Holliger *et al.*, "Towards a standardization of biomethane potential tests Czech Republic," pp. 2515–2522, 2016.
- [92] M. Lesteur *et al.*, "Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review," *Process Biochem.*, vol. 45, no. 4, pp. 431–440, 2010.
- [93] A. J. Ward, "Near-Infrared Spectroscopy for Determination of the Biochemical Methane Potential: State of the Art," no. 4, pp. 611–619, 2016.
- [94] K. Koch, M. Plabst, A. Schmidt, B. Helmreich, and J. E. Drewes, "Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: Comparison of batch tests and full-scale experiences," *Waste Manag.*, vol. 47, pp. 28–33, 2016.
- [95] M. Sol and S. Lansing, "Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 12, pp. 2664–2669, 2013.
- [96] G. A. Silva, J. A. Morais, and E. R. Rocha, "Proposta de procedimento operacional padrão para o teste do Potencial Bioquímico do Metano aplicado a resíduos sólidos urbanos," *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 21, no. 1, pp. 11–16, 2016.
- [97] F. J. Maciel and J. F. T. Jucá, "Evaluation of landfill gas production and emissions in a MSW large-scale Experimental Cell in Brazil," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 5, pp. 966–977, 2011.



- [98] T. L. Hansen *et al.*, “Method for determination of methane potentials of solid organic waste,” *Waste Manag.*, vol. 24, no. 4, pp. 393–400, 2004.
- [99] F. Adani, E. Calcaterra, and L. Malagutti, “Preparation of a test for estimating biogas production from pretreated urban waste,” in *8th, International waste management and landfill symposium*, 2001, pp. 571–578.
- [100] W. E. Eleazer, W. S. Odle, Y. S. Wang, and M. A. Barlaz, “Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory- scale landfills,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 911–917, 1997.
- [101] G. Esposito, L. Frunzo, A. Giordano, F. Liotta, A. Panico, and F. Pirozzi, “Anaerobic co-digestion of organic wastes,” *Environ. Sci. Bio/technology*, vol. 11, no. June 2014, pp. 325–341, 2012.
- [102] D. W. Hamilton, “Anaerobic Digestion of Animal Manures: Methane Production Potential of Waste Materials,” no. 2, pp. 4–7, 2016.
- [103] I. R. de F. S. Alves, “Avaliação da codigestão na produção de biogás,” Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [104] Y. Li, X. Liu, and L. Feng, “Evaluating Methane Production from Anaerobic Mono- and Co-digestion of Kitchen Waste, Corn Stover, and Chicken Manure,” no. March, 2013.
- [105] M. V. D. Gueri *et al.*, “Anaerobic digestion of the food waste using BMP assay,” pp. 8–16, 2018.
- [106] A. M. A. Pintor, “Tratamento de Águas Residuais da Indústria Corticeira por Processos Combinados Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica,” p. 90, 2010.
- [107] M. Libâneo, *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*, 3ª. 2010.
- [108] L. Di Bernardo and A. D. Dantas, *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 2005.
- [109] S. S. L. Peppin, “Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization,” University of Alberta, 1999.
- [110] L. Ponce-Robles, I. Oller, M. I. Polo-López, G. Rivas-Ibáñez, and S. Malato, “Microbiological evaluation of combined advanced chemical-biological oxidation technologies for the treatment of cork boiling wastewater,” *Sci. Total Environ.*, vol. 687, pp. 567–576, 2019.
- [111] E. De Torres-socias, I. Fernández-calderero, I. Oller, M. J. Trinidad-lozano, F. J. Yuste, and S. Malato, “Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale : Comparison of solar photo-Fenton and ozone (  $O_3$  ,  $O_3 / H_2O_2$  ). Toxicity and biodegradability assessment,” vol. 234, pp. 232–239, 2013.
- [112] Z.-W. Test, “OECD guidelines for testing of chemicals,” *Dermatotoxic. Eighth Ed.*, vol. 8, no. July, pp. 497–499, 2012.
- [113] V. J. P. Vilar, M. I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, and R. A. R. Boaventura, “Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant,” *Water Res.*, vol. 43, no. 16, pp. 4050–4062, 2009.

- [114] L. Ponce-Robles *et al.*, “Application of a multivariate analysis method for non-target screening detection of persistent transformation products during the cork boiling wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 633, pp. 508–517, 2018.
- [115] F. Javier Benítez, J. L. Acero, and A. I. Leal, “Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes,” *Desalination*, vol. 229, no. 1–3, pp. 156–169, 2008.
- [116] M. Bernardo, A. Santos, P. Cantinho, and M. Minhalma, “Cork industry wastewater partition by ultra / nanofiltration : A biodegradation and valorisation study,” *Water Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 904–912, 2010.
- [117] R. A. A. Couceiro, “Gestão/Tratamento de águas residuais numa indústria de produção de rolhas de cortiça,” Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa, 2015.
- [118] L. Ponce-robles, M. I. Polo-lópez, I. Oller, J. A. Garrido-cardenas, and S. Malato, “Practical approach to the evaluation of industrial wastewater treatment by the application of advanced microbiological techniques,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 166, no. May, pp. 123–131, 2018.
- [119] X. Ge, Z. Wu, G. Cravotto, M. Manzoli, P. Cintas, and Z. Wu, “Cork wastewater purification in a cooperative flocculation/adsorption process with microwave-regenerated activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 360, no. July, pp. 412–419, 2018.
- [120] A. Tilche and F. Malaspina, “Biogas production in Europe.,” in *Paper presented at the 10th European Conference Biomass for Energy and Industry*, 1998.
- [121] G. C. Fitzgerald, *Pre-processing and treatment of municipal solid waste (MSW) prior to incineration*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [122] I. P. Marques, L. Gil, and F. La Cara, “Energetic and biochemical valorization of cork boiling wastewater by anaerobic digestion,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2014.
- [123] S. K. Khanal, *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production*. 2008.
- [124] E. Sgarzerla, “Biodigestor: uma solução.,” 1983.
- [125] C. de S. Guimarães, D. R. da S. Maia, and E. G. Serra, “Desenvolvimento de biodigestores anaeróbios com sistema de controle e automação para a produção de biogás utilizando resíduo alimentar e esgoto,” 2019.
- [126] A. S. da F. Tomé, “Estudo da biodegradabilidade anaeróbia de compostos lenhocelulósicos e da recuperação dos produtos residuais,” 2009.
- [127] Retecork, “San Vicente de Alcántara.” [Online]. Available: <http://www.visitteritorioscorticeiros.pt/project/san-vicente-de-alcantara/>. [Accessed: 30-Oct-2019].
- [128] Grundfors, “Case story - ETAR Castelo Branco.” pp. 1–5, 2019.
- [129] M. Dias-Machado, L. M. Madeira, B. Nogales, O. C. Nunes, and C. M. Manaia, “Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation,” *Chemosphere*, vol. 64, no. 3, pp. 455–461, 2006.

- [130] A. M. F. M. Guedes, L. M. P. Madeira, R. A. R. Boaventura, and C. A. V. Costa, "Fenton oxidation of cork cooking wastewater - Overall kinetic analysis," *Water Res.*, vol. 37, no. 13, pp. 3061–3069, 2003.
- [131] C. A. Silva, L. M. Madeira, R. A. Boaventura, and C. A. Costa, "Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater," vol. 55, pp. 19–26, 2004.
- [132] E. A. Konzen and R. C. Alvarenga, "Adubação Orgânica," *Embrapa*, 2019. .
- [133] A. Picado, L. Silva, and A. M. Anselmo, "Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters," vol. 66, pp. 384–390, 2007.
- [134] A. M. A. Pintor, V. J. P. Vilar, and R. A. R. Boaventura, "Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> source," *Sol. Energy*, vol. 85, pp. 579–587, 2011.
- [135] M. R. Gonçalves, L. Gil, and I. P. Marques, "Cork boiling wastewater management by anerobic digestion," in *4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, 2012, pp. 6–11.
- [136] F. A. Sousa, A. T. Campos, A. Assenheimer, P. F. Ponciano, A. C. Gonçalves Junior, and T. Yanagi Junior, "Parâmetros físico-químicos de dejetos de bovinos tratados em tanques aerados," in *III SICER*, 2013, pp. 12–15.
- [137] M. L. Dos Santos, O. J. De Lima, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, and P. S. Calefi, "Study of the storage conditions of the sugarcane bagasse through thermal analysis," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 3, pp. 507–511, 2011.
- [138] X. Gómez, M. J. Cuetos, A. I. García, and A. Morán, "An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 1, pp. 97–105, 2007.
- [139] J. Wang *et al.*, "Enhanced solubilization and biochemical methane potential of waste activated sludge by combined free nitrous acid and potassium ferrate pretreatment," *Bioresour. Technol.*, no. August, p. 122376, 2019.
- [140] R. Durga, S. Anand, K. Rajkumar, S. Ramalingam, and R. S. Sundararajan, "Molecular Structure , Vibrational Spectra [FT-IR and FT-Raman], Electronic Spectra [UV-Visible] and NMR Analysis on Hydroquinone Using HF and DFT Calculations," vol. 3, no. 5, 2016.
- [141] A. Beran, "Infrared Spectroscopy of Micas," vol. i, no. 1984, 2002.
- [142] G. Serpe and N. Chaupart, "Relaxation-Structure Relationship in Bulk and Plasticized," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics*, vol. 1996, no. 1, pp. 1–4.
- [143] "IR Spectrum Table & Chart," 2019. .
- [144] Z. Sfaksi, N. Azzouz, and A. Abdelwahab, "Removal of Cr(VI) from water by cork waste," *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 37–42, 2014.
- [145] G. Pivnyak, V. Bonderenko, I. Kovalevs'ka, and M. Illiashov, *Mining of mineral deposits*. 2013.
- [146] M. Pognani, R. Barrena, X. Font, B. Scaglia, F. Adani, and A. Sánchez, "Monitoring the organic matter properties in a combined anaerobic/aerobic full-

- scale municipal source-separated waste treatment plant,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 17, pp. 6873–6877, 2010.
- [147] M. Grube *et al.*, “Organic anion transporting polypeptide 2B1 is a high-affinity transporter for atorvastatin and is expressed in the human heart,” pp. 607–620, 2006.
- [148] R. Casaretto, F. Thomsen, J. Born, and J. B. Holm-nielsen, “Bioresource Technology Reports Determination of biogas process efficiency - a practice-oriented alternative to the biomethane potential test,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 7, no. March, p. 100201, 2019.
- [149] S. D. Hafner, C. Rennuit, J. M. Triolo, and B. K. Richards, “Biomass and Bioenergy Validation of a simple gravimetric method for measuring biogas production in laboratory experiments,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, pp. 297–301, 2015.
- [150] R. Weber, D. C. Zenatti, A. Feiden, and C. M. Tietz, “Produção de biogás com relação ao teor de sólidos voláteis dos dejetos de bovinocultura de leite,” *Rev. Bras. Energias Renov.*, vol. 3, no. 2014, pp. 32–42, 2014.
- [151] M. A. P. O. JÚNIOR, A. C. A. ORRICO, and J. D. L. JÚNIOR, “Production potential of biogas remaining on effluents from biodigesters that operate with swine manure, with and without solid fractions separation under different hydraulic retention times,” *Eng. Agríc., Jaboticabal*, vol. 29, pp. 679–686, 2009.
- [152] V. I. Esteves and A. C. Duarte, “Thermogravimetric properties of aquatic humic substances,” no. July 1998, pp. 225–233, 1999.
- [153] L. Urban and J. Antal, “Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA,” vol. 61, pp. 799–806, 1982.
- [154] M. Pietro and C. Paola, “Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process,” vol. 413, pp. 209–214, 2004.
- [155] O. Francioso, D. Montecchio, P. Gioacchini, and C. Ciavatta, “Thermal analysis ( TG – DTA ) and isotopic characterization (  $^{13}\text{C}$  –  $^{15}\text{N}$  ) of humic acids from different origins,” vol. 20, pp. 537–544, 2005.
- [156] E. Domingos, T. M. C. Pereira, E. V. R. De Castro, W. Romão, G. L. De Sena, and R. C. L. Guimarães, “Monitoring the Degradation of Polyamide 11 (PA-11) via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR),” *Polimeros*, vol. 23, no. 1, pp. 37–41, 2013.
- [157] A. Mshandete, A. Kivaisi, M. Rubindamayugi, and B. Mattiasson, “Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes,” vol. 95, pp. 19–24, 2004.
- [158] W. Parawira, M. Murto, R. Zvauya, and B. Mattiasson, “Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves,” vol. 29, pp. 1811–1823, 2004.
- [159] F. J. Callaghan, D. A. J. Wase, K. Thayanithy, and C. F. Forster, “Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure,” vol. 27, pp. 71–77, 2002.

- [160] S. N. Misi and C. F. Forster, "Batch co-digestion of multi-component agro-wastes," vol. 80, no. January, 2001.
- [161] H. M. El-mashad and R. Zhang, "Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 11, pp. 4021–4028, 2010.
- [162] C. Zhang, H. Su, J. Baeyens, and T. Tan, "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 383–392, 2014.
- [163] C. Ratanatamskul, O. Wattanayommanaporn, and K. Yamamoto, "An on-site prototype two-stage anaerobic digester for co-digestion of food waste and sewage sludge for biogas production from high-rise building," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 102, pp. 143–148, 2015.
- [164] G. Chen *et al.*, "Experimental study of co-digestion of food waste and tall fescue for bio-gas production," *Renew. Energy*, vol. 88, pp. 273–279, 2016.
- [165] J. W. Doran and D. M. Linn, "Bacteriological Quality of Runoff Water from Pasturelandt," vol. 37, no. 5, pp. 985–991, 1979.
- [166] J. Furlong and T. Padilha, "Inactivation of trichostrong nematode eggs by anaerobic digestion of cattle slurry," *Ciência Rural*, pp. 269–271, 1996.
- [167] W. Cui and J. J. Cheng, "Growing duckweed for biofuel production : a review," no. Cheng 2010, pp. 1–8, 2014.
- [168] "Food and Agriculture Organization of the United Nations" FAO, *Bioenergy and food security Rapid appraisal (BEFS RA)*. 2017.
- [169] "Food and Agriculture Organization of the United Nations" FAO, "Chapter eleven: The economics of anaerobic digestion," in *Economic analysis of community biogas plants in China*, .
- [170] Corticeira Amorim, *Relatório de Sustentabilidade*. .
- [171] B. I., S. H., and S. E., "Development of decentralised anaerobic digestion systems for application in the UK,," 2010. .
- [172] C. Banks, "Biodigestion of kitchen waste - A comparative evaluation of mesophilic and thermophilic biodigestion of the stabilisation and sanitisation of kitchen waste," 2008.
- [173] B. Drosch, W. Fuchs, T. Al Seadi, M. Madsen, and B. Linke, *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*. 2015.
- [174] K. Möller and T. Müller, "Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review," *Eng. Life Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 242–257, 2012.
- [175] K. Möller, "Effects of anaerobic digestion on soil carbon and nitrogen turnover, N emissions, and soil biological activity. A review," *Agron. Sustain. Dev.*, vol. 35, no. 3, pp. 1021–1041, 2015.
- [176] M. Odlare, M. Pell, and K. Svensson, "Changes in soil chemical and

- microbiological properties during 4 years of application of various organic residues,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 7, pp. 1246–1253, 2008.
- [177] P. Weiland, “Biogas production: Current state and perspectives,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 4, pp. 849–860, 2010.
- [178] B. Stürmer, “Biogas – Part of Austria’s future energy supply or political experiment?,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. October 2016, pp. 525–532, 2017.
- [179] E. A. Magalhães, S. Nelson, M. De Souza, A. D. De Lima, and R. P. Ricieri, “Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás,” no. 1, pp. 11–19, 2004.
- [180] A. Petersson and A. Wellinger, “Biogas upgrading technologies–developments and innovations,” *IEA Bioenergy*, p. 20, 2009.
- [181] S. D. S. C. Monteiro, A. Mendes, and P. Barcia, “Produção de Biometano: Análise de Mercado e Estudo da Separação por PSA,” *Dep. Eng. Química*, vol. Master, p. 55, 2011.
- [182] D. M. Ruthven, S. Farooq, and K. S. Knaebel, “Pressure swing adsorption,” *Appl. Catal.*, vol. 46, no. 1, p. 180, 1993.
- [183] B. S. P. Madeira, “O preço da terra,” *PAOJ, Peritos Avaliadores da Lista Oficial da Justiça*, 2013. .
- [184] J. C. Fukuda, “Biodigestor de baixo custo na sede de uma unidade de conservação: alternativa sanitária para a região,” 2013.
- [185] Rib Spain, “Presto 2019 - Nuestros pequeños big data.” p. 2019.
- [186] Zaask, “Quanto custa um serviço de Construir,” 2019. .
- [187] F. V. P. F. de Mendonça, “Análise da pré viabilidade técnico económica da produção de biometano na Tratolixo,” 2016.
- [188] IAPMEI, “Ferramenta de Avaliação de Projetos de Investimento.” 2019.
- [189] G. petrol prices GPP, “Methane prices, liter, 02-Dec-2019,” 2019. [Online]. Available: [https://www.globalpetrolprices.com/methane\\_prices/](https://www.globalpetrolprices.com/methane_prices/).
- [190] TECNIFERTI, “Tecniferti MOL,” 2019. .